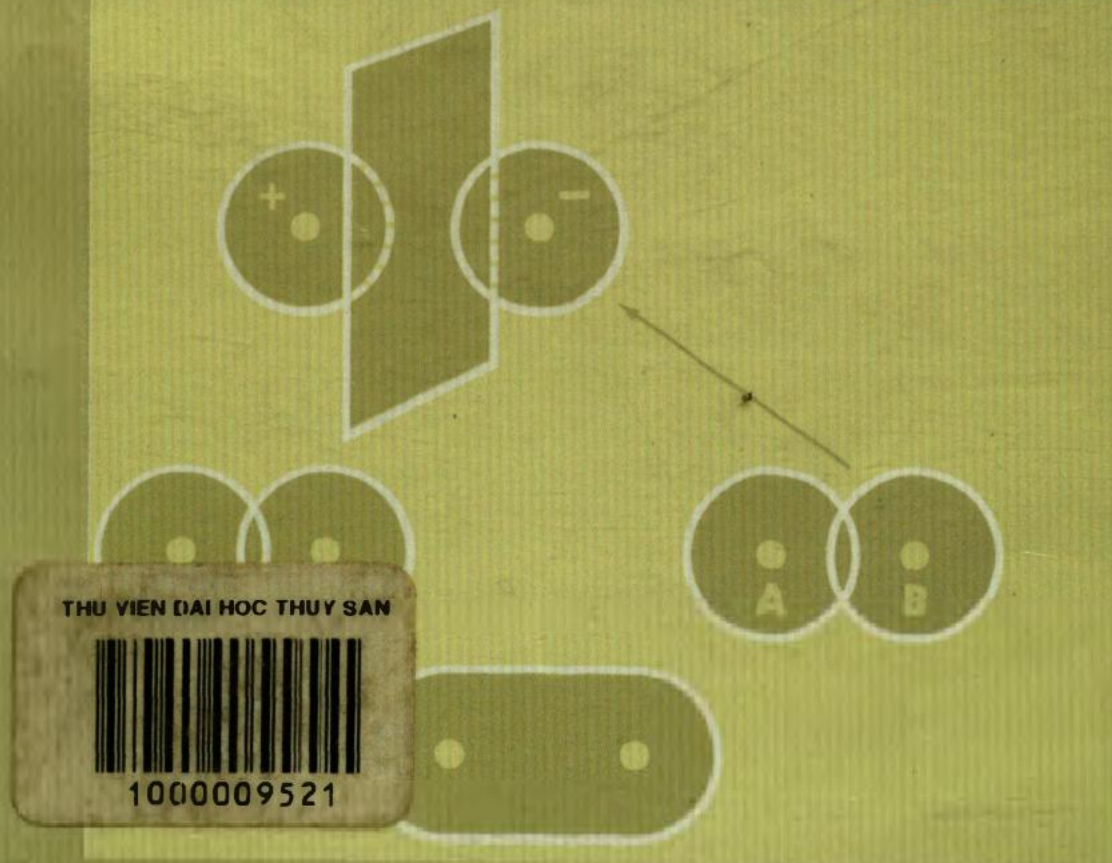
ỌC THIỀM

u tạo chất ĐẠI CƯƠNG







NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

LÂM NGỌC THIỀM

CẤU TẠO CHẤT ĐẠI CƯƠNG

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI - 2001

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc: NGUYỄN VĂN THỎA

Tổng biên tập: NGUYỄN THIỆN GIÁP

Người nhận xét: PGS. TS TRẦN THÀNH HUẾ

PGS. TS PHẠM VĂN NHIÊN

PGS. TS TRẦN HIỆP HẢI

Biên tập: LÊ KIM LONG

Trình bày bìa: QUỐC THẮNG

CẤU TẠO CHẤT ĐẠI CƯƠNG

Mã số: 01.73. ĐH 2001 - 33.2001

In 1000 bản, tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà Nội

Số xuất bản: 226/33/CXB. Số trích ngang 205 KH/XB.

In xong và nộp lưu chiểu Quý 3 năm 2001

Lời nói đầu

Cấu tạo nguyên tử, phân tử được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử là một lí thuyết trừu tượng, phức tạp và tương đối khó. Giảng dạy giáo trình này cho sinh viên năm thứ nhất đại học đang là công việc được nhiều nhà sư phạm quan tâm.

Lượng thông tin cung cấp cho sinh viên năm đầu vừa mới chuyển từ phổ thông lên, phải đầy đủ, chính xác, dễ hiểu. Đây thực sự là một bài toán khó.

Để đáp ứng yêu cầu này, chúng tôi cho rằng nội dung bài giảng phải được thể hiện dưới dạng mô tả bằng bảng biểu, đồ thị, hình vẽ trực giác, tránh những dẫn giải rườm rà hoặc sa vào các thuật toán không cần thiết, làm lu mờ ý nghĩa khoa học của vấn đề. Sau mỗi chương có phần tóm lược những nội dung cơ bản nhất dưới tiêu đề *"Những điểm trọng yếu". Cùng với* giáo trình này sẽ có cuốn hướng dẫn riêng để giải các dạng bài tập, nên trong sách này không có câu hỏi và bài tập.

Với suy nghĩ như vậy, chúng tôi hy vọng cuốn sách cấu tạo chất đại cương đã được Hội đồng chuyên ngành ĐHQG thẩm định thông qua sẽ đáp ứng được yêu cầu là xây dựng các khái niệm cơ sở cho sinh viên ngay ở những năm đầu tiên bậc đại học. Những ai tiếp tục theo chuyên ngành hóa sẽ được học ở những năm tiếp theo môn cơ sở hóa học lượng tử sâu sắc hơn.

Do thời gian có hạn và kinh nghiệm chưa nhiều, chúng tôi rất mong sự đóng góp về mọi mặt của độc giả để cuốn sách ngày càng hoàn thiện hơn.

Tháng 9 năm 1999

Tác giả

Phần I

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ

Chương I

KHÁI QUÁT VỀ NGUYÊN TỬ, PHÂN TỬ

I.1 Mở đầu

Từ lâu các nhà triết học cổ Hy Lạp đã giả thiết nguyên tử tồn tại như những hạt vô cùng nhỏ không thể nhìn thấy, không thể chia nhỏ được. Những khái niệm này còn bị nghi ngờ và tranh cãi, nhưng đến nay sự tồn tại của nguyên tử đã được xác nhận bằng thực nghiệm.

Đến cuối thế kỷ 19 và đầu thế kỷ 20 hàng loạt các phát minh quan trọng về vật lý được xác lập như sự khám phá ra tia X, hiện tượng phóng xạ, các hạt cơ bản: electron, proton, nơtron... Kết quả của các phát minh này đã cho phép chúng ta thêm sáng tỏ nguyên tử, phân tử là các hệ vi mô khá phức tạp.

Đầu tiên, Thomson - Lorentz đã đưa ra mẫu nguyên tử ở dạng hình cầu với đường kính $d = 10^{-10}m = 1A^o$. Tâm hình cầu là hạt nhân tích điện dương, các electron chuyển động quanh hạt nhân.

Tiếp sau, vào năm 1911 Rutherford đề xuất mẫu hành tinh. Ông ví trái đất và các hành tinh khác như các electron quay quanh mặt trời được coi là hạt nhân. Mẫu hành tinh do Rutherford đề xướng được hoàn thiện thêm một bước bởi lý thuyết của Bohr - Sommerfeld và đã thu được một số kết quả đáng ghi nhận. Để có một hình ảnh tương đối hoàn chỉnh về cấu trúc nguyên tử phải chờ cho đến khi lý thuyết về cơ học lượng tử

ra đời (1926). Dựa vào lý thuyết lượng tử và các tiến bộ khoa học và kỹ thuật, người ta ngày càng sáng tỏ thêm về sự phức tạp của cấu trúc nguyên tử. Có thể nói rằng nguyên tử là do các hạt cơ bản cấu thành. Nguyên tử đặc trưng cho một nguyên tố hóa học với một giá trị điện tích hạt nhân Z xác định. Như vậy

- Đơn chất là do các nguyên tử của cùng một nguyên tố hợp thành như O_2, N_2...

- Hợp chất là do nhiều nguyên tử của các nguyên tố tạo nên như H_2O, CH_4, C_2H_5OH...

- Sự kết hợp các nguyên tử khác nhau dẫn tới sự hình thành phân tử có dạng X_nY_p.

I.2. Một số định luật hóa học quan trọng

Trong quá trình phát triển của hóa học, đã có nhiều định luật được hình thành như định luật tỉ số không đổi của Proust (1801) định luật tỷ lệ bội số của Dalton (1804), định luật bảo toàn khối lượng của Lavoisier - Lomonoscv, định luật Avagadro...

I.2.2 Định luật bảo khối lượng

Năm 1756, lần đầu tiên, nhà bác học người Nga Lomonosov, sau đó vào năm 1789 nhà bác học lỗi lạc người Pháp Lavoisier độc lập với nhau đều đưa ra phát kiến của mình về định luật bảo toàn khối lượng. Nội dung của định luật này là:

Tổng khối lượng của các chất tham gia và hình thành trong một quá trình hóa học là luôn luôn không đổi

I.2.2 Định luật tỉ lệ bội số Dalton

Trong những điều kiện xác định khi hai nguyên tố kết hợp với nhau cho một hợp chất hóa học thì ứng với cùng một khối lượng nguyên tố này, các khối lượng nguyên tố kia tỉ lệ với nhau được xem như những số nguyên đơn giản.

Để làm sáng tỏ phát kiến của mình, Dalton đã giả thiết rằng nguyên tử là những vi hạt cấu thành các chất, nó không có khả năng chia nhỏ hơn nữa bằng các phương pháp hóa học thông thường.

I.2.3 Định luật Gay - Lussac về thể tích

Khi đề cập đến thể tích các khí tham gia và tạo thành trong quá trình hóa học, Gay - Lussác (1808) đã đưa ra định luật và được phát biểu như sau:

Ở cùng điều kiện về nhiệt độ và áp suất, tỉ số các thể tích của các khí tham gia và hình thành trong một quá trình hóa học là tỉ số của các số nguyên đơn giản

I.2.3 Định luật Avogadro

Căn cứ vào nội dung các định luật vừa nêu trên, nhất là định luật Gay - Lussác về thể tích khí, năm 1811 Avogadro, nhà vật lý Italia đã tổng hợp thành một định luật quan trọng với nội dung:

Ở cùng những điều kiện về nhiệt độ và áp suất, những thể tích bằng nhau của các chất khí đều chứa cùng số phân tử.

Từ định luật này, lần đầu tiên, Avogadro đã đưa ra khái niệm về phân tử như những hệ vi mô độc lập của một chất chứa ít nhất là hai nguyên tử (trừ trường hợp khí trơ). Ví dụ phân tử hidro H_2, phân tử Clo Cl_2, phân tử oxi O_2 v.v...

I.3 Hệ thống khối lượng nguyên tử, phân tử

Trước khi xem xét cấu tạo nguyên tử ta cần nắm vững hệ thống khối lượng nguyên tử, phân tử.

I.3.2 Số Avogadro (N)

Ngày nay người ta quan niệm số nguyên tử cacbon 12 chứa trong 0,012 kg ^{12}C gọi là số Avogadro được kí hiệu là N.

$$N = 6{,}02.10^{23}$$

Khi chia N/mol ta có hằng số Avogadro được kí hiệu là N_A.

$$N_A = \frac{N}{mol} = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$$

I.3.2 Khái niệm về mol

Theo hệ đơn vị SI (Systeme internationnal), mol là 1 trong 7 đơn vị cơ bản của hệ này và được định nghĩa như sau:

Mol là lượng chất chứa $6{,}02.10^{23}$ hạt vi mô. Từ định nghĩa này khi dùng khái niệm mol cần chỉ rõ cụ thể loại hạt vi mô. Ví dụ: 1mol nguyên tử H; 1mol phân tử H_2; 1mol ion H^+ v.v...

Dựa vào khái niệm mol ta cũng có thể nói: Số phần tử hạt vi mô (nguyên tử, phân tử ...) có trong 1 mol chất chính là số Avogadro.

I.3.3 Đơn vị khối lượng nguyên tử (u)

Từ 1961 người ta đã chọn 1 hệ đơn vị thống nhất để biểu diễn khối lượng nguyên tử thay cho kg. Đơn vị đó là khối lượng nguyên tử (kí hiệu là u) u bằng $\frac{1}{12}$ khối lượng của đồng vị cacbon 12 (^{12}C)

$$u = \frac{1}{12} m_c = \frac{1}{12} \cdot \frac{12.10^{-3}\,kg}{N} = 1{,}66.10^{-27}\,kg = 1{,}66.10^{-24}\,g$$

Từ khái niệm u ta có thể rút ra:

- Khối lượng nguyên tử tuyệt đối (m_A). Đó là khối lượng thực của một nguyên tử được tính ra g.

Ví dụ: $m_c = 12{,}0011u = 1{,}992.10^{-23}g$

- Khối lượng phân tử tuyệt đối (m_M)

Ví dụ: $m_{H_2} = 2.1{,}008u = 3{,}346.10^{-24}\,g$

- Khối lượng nguyên tử tương đối (A)

Ta nói khối lượng nguyên tử tương đối là muốn chỉ rõ khối lượng nguyên tử của một nguyên tố nào đó đang xem xét gấp bao nhiêu lần khối lượng được chọn làm khối lượng so sánh. Vì vậy giá trị thu được không có thứ nguyên.

Ví dụ: A(C) = 12,0011 hay C = 12,0011

Từ khái niệm này ta có thể nói số đo của khối lượng nguyên tử tính ra u gọi là nguyên tử khối.

I.3.4 Khối lượng mol nguyên tử, khối lượng mol phân tử

Khối lượng mol nguyên tử được xác định bằng tỉ số của khối lượng nguyên tử tính ra gam chia cho lượng chất tính theo mol. Do vậy đơn vị nhận được là g/mol

Ví dụ: Khối lượng mol của cacbon là: 12,0011 g/mol

Cũng định nghĩa một cách tương tự ta sẽ có khái niệm khối lượng mol phân tử.

Ví dụ: khối lượng mol phân tử H_2O là: 18,0158g/mol

I.3.5 Thể tích mol phân tử của các khí

Từ định luật Avogadro ta có thể suy ra rằng thể tích mol phân tử là thể tích chiếm bởi một mol phân tử khí.

Ở điều kiện tiêu chuẩn (0°C) và 1atm) thể tích mol phân tử của mọi chất khí (kể cả hỗn hợp khí) đều bằng 22,4 lít.

I.4 Thành phần cấu trúc của nguyên tử

I.4.1 Khối lượng và điện tích các hạt trong nguyên tử

Đến nay người ta đã biết mỗi nguyên tử được cấu tạo từ một hạt nhân mang điện tích dương bao gồm hạt proton, nơtron và lớp vỏ gồm một hay nhiều electron mang điện tích âm chuyển động xung quanh hạt nhân.

Ngày nay, nhờ các phương pháp hiện đại của vật lý người ta đã xác định được khối lượng (m) và điện tích (q) của các hạt cấu tạo nên nguyên tử. Các giá trị m và q được ghi ở bảng 1.1

Bảng 1.1 **Khối lượng và điện tích của các hạt cấu thành nguyên tử**

Loại hạt	Khối lượng m		Điện tích q
	kg	u	(c)
electron	$9,109.10^{-31}$	$\approx 5,55.10^{-4}$	$1,602.10^{-19} = -e_o$
proton	$1,672.10^{-27}$	$\approx 1,007$	$+1,602.10^{-19} = +e_o$
nơtron	$1,675.10^{-27}$	$\approx 1,009$	0

Vì hạt nhân nguyên tử có kích thước rất nhỏ (cỡ 10^{-13}cm $\div 10^{-12}$cm) so với kích thước của nguyên tử (cỡ 10^{-8} cm) nên giữa hạt nhân và lớp vỏ electron là khoảng rỗng. Mặt khác, do khối lượng của electron lại rất nhỏ so với khối lượng của proton và nơtron (khoảng 1836 lần) nên khối lượng của nguyên tử có thể coi như tập trung tại hạt nhân nguyên tử.

I.4.2 Số điện tích hạt nhân Z

Như đã nói ở trên, trong hạt nhân có hai loại hạt là proton và nơtron. Do nơtron không mang điện tích nên điện tích của hạt nhân chính là điện tích của proton. Mặt khác, do nguyên tử trung hòa về điện nên số proton bằng số electron quay quanh hạt nhân. Ngoài ra, theo lý thuyết cấu tạo nguyên tử thì số electron ở lớp vỏ nguyên tử sẽ quyết định tính chất hóa học của nguyên tử. Như vậy:

Điện tích hạt nhân = số proton = số electron = số thứ tự Z của nguyên tố trong bảng tuần hoàn, và mỗi giá trị số thứ tự Z xác định một nguyên tố hóa học.

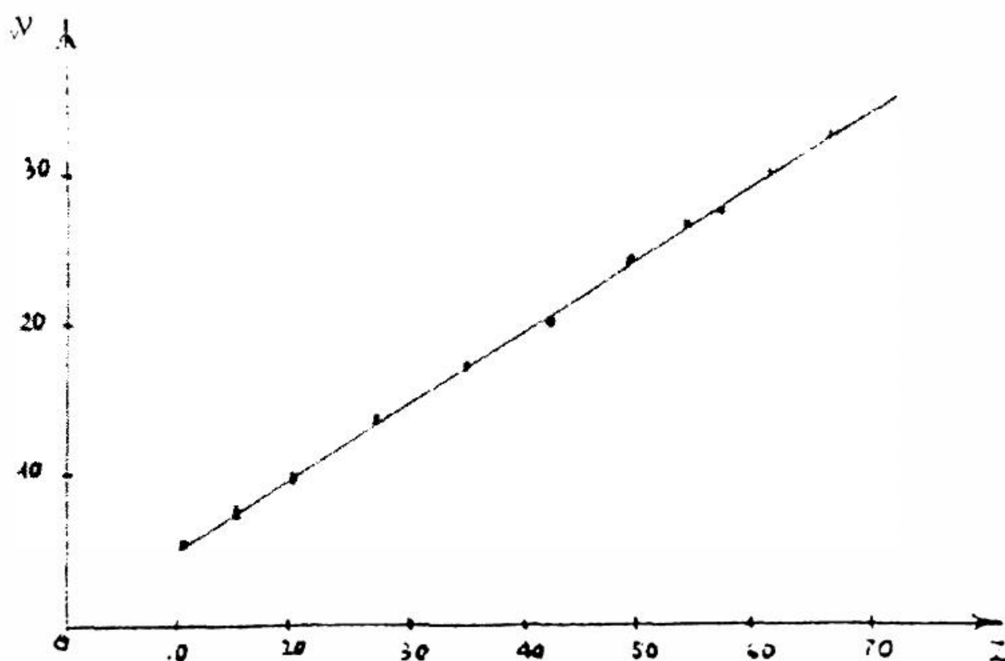
Để xác định số thứ tự Z, Moseley đã tiến hành xác định số sóng $\tilde{v}$ của các tia X bức xạ ra khi bắn phá hạt nhân. Năm

1913, trên cơ sở các số liệu thu được, Moseley đã đưa ra công thức liên hệ giữa số sóng vạch quang phổ tia X và Z:

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = a(Z - b)$$

a, b - là các hằng số

Dựa vào các số liệu $\tilde{\nu}$ quan sát được và dùng phương pháp đồ thị Moseley đã phát hiện được các nguyên tố mới (xem hình 1.1)



Hình 1.1 **Sự phụ thuộc $\sqrt{\tilde{\nu}}$ vào điện tích hạt nhân Z**

I.4.3 Khái niệm về khối A

Quan hệ giữa số khối A với tổng proton P và nơtron N được biểu diễn bằng hệ thức:

$$A = P + N \qquad (1.2)$$

Ở đây cần phân biệt khái niệm số khối A và khối lượng nguyên tử tương đối (nguyên tử khối)

Số khối A chỉ tổng số hạt proton và nơtron (hay số nuclêon) của một nguyên tử nên nó phải là một số nguyên.

Nguyên tử khối do biết tổng số khối lượng của proton và nơtron nên đại lượng này thường là số lẻ. Trong thực tế nguyên tử khối của một nguyên tố là nguyên tử khối trung bình của một hỗn hợp đồng vị (xem mục I. 4.4)

Ví dụ: Đối với cacbon C

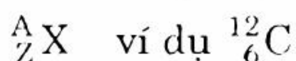
Số khối A (gồm 6p và 6n) = 12

Nguyên tử khối trung bình là 12,0011

Từ hệ thức (1.2) ta dễ dàng xác định được N khi biết A và Z:

$$N = A\text{-}P \text{ hay } A\text{-}Z$$

Như vậy A và Z được xem như những đặc trưng của nguyên tử. Từ đó ta ký hiệu nguyên tử X là:



$^{A}_{Z}X$ ví dụ $^{12}_{6}C$

I.4.4 Khái niệm về đồng vị

Ta có thể định nghĩa đồng vị như sau:

Những dạng khác nhau của một nguyên tố hóa học có cùng điện tích hạt nhân Z nhưng có số khối A khác nhau được gọi là những đồng vị của nguyên tố đó.

Ví dụ:

Đối với hidro có 3 đồng vị $^{1}_{1}H$; $^{2}_{1}H$; $^{3}_{1}H$

với oxi cũng có 3 đồng vị $^{16}_{8}O$; $^{17}_{8}O$; $^{18}_{8}O$

Hiện tại nguyên tố hóa học có ~109, song đồng vị thì con số ấy có thể tính bằng hàng nghìn.

Do phần lớn các nguyên tố hóa học là hỗn hợp của nhiều đồng vị cấu thành nên trong thực tế người ta thường xác định nguyên tử khối trung bình của hỗn hợp đồng vị.

Ví dụ nguyên tố Đồng có 2 đồng vị là $^{63}_{29}Cu$ và $^{65}_{29}Cu$ lần lượt chiếm phần trăm khối lượng là: 73 và 27. Từ đó ta suy ra nguyên tử khối trung bình của Cu là:

$$\overline{M} = \frac{63.73 + 65.27}{100} = 63.54$$

Những điều vừa trình bày trên đây ta có thể hiểu nguyên tố hóa học là các dạng nguyên tử có cùng điện tích hạt nhân.

I.5 Định luật liên hệ giữa khối lượng và năng lượng

Mọi người đều rõ khối lượng và năng lượng E là những thuộc tính quan trọng của vật chất.

Xét về mặt lý thuyết, trong một quá trình hóa học nào đó, khối lượng các chất tham gia phản ứng không thực sự được bảo toàn mà nó biến đổi vì phản ứng xảy ra với sự giải phóng hay hấp thụ năng lượng, nghĩa là nó có sự chuyển hóa qua lại giữa năng lượng và khối lượng. Vì vậy, về một khía cạnh nào đó, các định luật bảo toàn năng lượng và bảo toàn khối lượng không thật hoàn toàn chính xác. Theo Einstein, quan hệ giữa khối lượng và năng lượng của một vật thể có thể được biểu diễn bằng hệ thức:

$$E = mc^2 \quad (1.3)$$

Trong đó c là tốc độ ánh sáng trong chân không $c \approx 3.10^8$ m/s.

Với bất kỳ một quá trình nào, sự biến thiên về năng lượng ΔE luôn luôn kèm theo sự biến thiên về khối lượng Δm của hệ. Ta có

$$\Delta E = \Delta mc^2 \quad (1.4)$$

Theo hệ thức này, vì c có giá trị rất lớn nên sự biến thiên khối lượng Δm chỉ đáng kể trong những quá trình có kèm theo sự biến thiên năng lượng ΔE lớn như trong các phản ứng hạt nhân. Đối với các quá trình thông thường, chẳng hạn phản ứng hóa học, có ΔE nhỏ thì sự biến thiên Δm là không đáng kể. Chính vì lý do này, nên trong thực tế, định luật bảo toàn khối lượng vẫn được xem như là phù hợp.

Đơn vị năng lượng được sử dụng cho hệ vi mô thường là "electron - volt (eV)". Đó chính là năng lượng của 1 electron chuyển động trong điện trường với hiệu điện thế U = 1V. Do vậy

$1eV = 1{,}6.10^{-19}C \times 1V = 1{,}6.10^{-19}$ Joule hay $1MeV = 1{,}6.10^{-13}J$

Áp dụng hệ thức Einstein ta có:

$$E(MeV) = \frac{10^{-3} \times (3.10^{8})^{2}}{6{,}02.10^{23} \times 1{,}6.10^{-13}} = 931{,}5\,MeV$$. Suy ra

$$1u = 931{,}5\frac{MeV}{C^{2}}$$

Mặt khác, cũng theo thuyết tương đối của Einstein giữa khối lượng tĩnh m_o và khối lượng của vật khi chuyển động m_v với vận tốc v có quan hệ trong hệ thức:

$$m_v = \frac{m_o}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \qquad (1.5)$$

Theo hệ thức này ta nhận thấy:

Khi vận tốc của vật tăng thì khối lượng của nó cũng tăng, khi v = 0 thì khối lượng ở dạng nghỉ = m_o. Đối với các vật thể vĩ mô, do tốc độ chuyển động quá nhỏ so với tốc độ ánh sáng nên thực tế khối lượng chuyển động và khối lượng nghỉ là như nhau. Sự hiệu chỉnh khối lượng trong trường hợp này hoàn toàn không cần thiết.

Đối với các vật thể vi mô (electron, proton...), tốc độ chuyển động của nó khá lớn nên sự hiệu chỉnh khối lượng phải chú ý tới.

Nếu v > c thì biểu thức dưới căn $1 - \frac{v^2}{c^2} < 0$. Điều này không có ý nghĩa. Từ đó ta nói rằng không có vật thể nào chuyển động với vận tốc lớn hơn tốc độ ánh sáng.

Những điểm trọng yếu chương 1

1. Nguyên tử được cấu tạo bởi hạt nhân (p và n) và lớp vỏ electron (e) bao quanh

Nguyên tố được ký hiệu $^{A}_{Z}X$ với $A = Z + N$

$$Z = P = e$$

2. Mol là lượng chất chứa $6,02.10^{23}$ hạt vi mô. Số phần tử cấu trúc (nguyên tử, phân tử) có trong 1 mol chất chính là số Avogadro $N_A = 6,02.10^{23}$ mol^{-1}. Đơn vị khối lượng nguyên tử $u = \frac{1}{12} m_{^{12}C} = 1,66.10^{-27}$ kg

3. Khối lượng mol nguyên tử hay khối lượng mol phân tử bằng tỉ số giữa khối lượng nguyên tử hay phân tử tính ra (g) trên lượng chất tính theo mol:

C: 12,0011 g/mol H_2O: 18,0158 g/mol.

Nguyên tử khối của một nguyên tố là nguyên tử khối trung bình của một hỗn hợp các đồng vị tạo thành.

4. Quan hệ giữa khối lượng m và năng lượng E được xác định bằng biểu thức của Einstein $E = mc^2$

Chương II

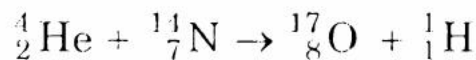
ĐẠI CƯƠNG VỀ HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ

II.1 Khái quát về hạt nhân

II.1.1 Thành phần cấu trúc của hạt nhân

Khi tiến hành thí nghiệm bắn phá hạt nhân nguyên tử bằng hạt $\alpha(^4_2He)$ người ta nhận thấy rằng hạt nhân nguyên tử được cấu tạo bởi hai loại hạt:

a. Proton: hạt này do Rutherford khám phá ra năm 1911 theo phản ứng sau:



$$^4_2He + ^{14}_7N \rightarrow ^{17}_8O + ^1_1H$$

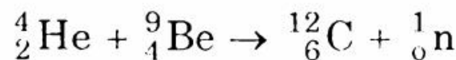
Bằng các phép đo chính xác, người ta đã xác định được khối lượng và điện tích của proton là:

$m_p = 1,672.10^{-27}$ kg = 1,0072 u gấp 1836 lần khối lượng của electron.

$$q_p = 1,602.10^{-19} = +e_o.$$

b. Nơtron Chadwick dùng tia α bắn phá hạt nhân Be đi đến nhận xét rằng:

Trong hạt nhân nguyên tử ngoài proton còn tồn tại một loại hạt không mang điện tích và có khối lượng gần bằng một đơn vị khối lượng nguyên tử u, đó là hạt cơ bản nơtron.



$$^4_2He + ^9_4Be \rightarrow ^{12}_6C + ^1_0n$$

Kết quả xác định m_n và q_n là:

$m_n = 1,675.10^{-27}$ kg = 1,0086u

$q_n = 0$

Như vậy trong hạt nhân có hai loại hạt: proton và nơtron, do nơtron trung hòa điện tích nên điện tích của hạt nhân chính là điện tích của proton.

Mặt khác, trong nguyên tử số proton bằng số electron nên ta có thể viết:

Z = số điện tích hạt nhân = số proton = số electron

II.1.2 Kích thước của hạt nhân

Từ các kết quả xác định khối lượng của các hạt cơ bản, ta biết rằng khối lượng của proton gấp 1836 lần khối lượng electron nên một cách gần đúng có thể nói rằng khối lượng của nguyên tử hầu như tập trung ở hạt nhân. Giữa hạt nhân và electron là một khoảng rỗng.

Bằng nhiều các kết quả nghiên cứu thực nghiệm người ta rút ra rằng bán kính hạt nhân nguyên tử tuân theo công thức gần đúng sau:

$$R = \sqrt{2}\sqrt[3]{A}.\ 10^{-15}\,m \qquad (2.1)$$

A - số khối

Ví dụ với ^{232}Th, bán kính hạt nhân có giá trị 1.10^{-14}m, bán kính nguyên tử xấp xỉ là 10^{-10}m. Tỉ số

$$\frac{R_{h/n}}{R_{n/tử}}\ \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = \frac{1}{10.000}$$

Như vậy bán kính nguyên tử lớn hơn bán kính hạt nhân khoảng 10.000 lần.

Do khối lượng của nguyên tử hầu như tập trung ở hạt nhân; thể tích hạt nhân lại vô cùng nhỏ so với nguyên tử nên tỉ khối d của hạt nhân rất lớn. Mỗi cm^3 hat nhân có khối lượng khoảng ~ 130 triệu tấn.

II.1.3 Spin của hạt nhân

Theo cơ học lượng tử, mômen động lượng riêng của hạt nhân (nucleôn) được xác định bằng biểu thức

$$M_I = \sqrt{I(I+1)}\,\hbar \qquad (2.2)$$

I - số lượng tử spin của hạt nhân

Từ các số liệu thực nghiệm người ta nhận thấy rằng các hạt nhân có số khối A chẵn sẽ tương ứng với I nguyên, còn các hạt nhân có A lẻ thì I thu được là bán nguyên.

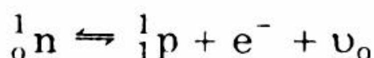
Do spin hạt nhân gây ra một mômen từ hạt nhân trên một phương trong từ trường nên nó sẽ ảnh hưởng đến chuyển động của electron trong lớp vỏ và có tác động phụ thêm trong hiện tượng quang phổ tế vi (sự tách những vạch phổ nguyên tử).

II.2 Lực liên kết và năng lượng hạt nhân

II.2.1 Lực liên kết

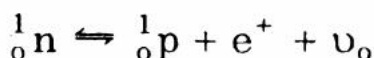
Ta biết rằng hạt nhân gồm hai hạt là proton và nơtron làm thành nucleon. Vậy tại sao hai hạt này lại tồn tại với nhau?

Để trả lời câu hỏi này nhiều công trình nghiên cứu về hạt nhân đã chỉ rõ lực tương tác giữa các hạt trong hạt nhân là loại tương tác khá mạnh ở khoảng cách nhỏ. Lực này xuất hiện là do một qúa trình chuyển hóa liên tục từ proton sang nơtron và ngược lại. Ta có thể biểu diễn quá trình này theo giả thuyết của Ivanenko như sau:



$${}^{1}_{0}n \leftrightharpoons {}^{1}_{1}p + e^{-} + \upsilon_0$$

e^- là nêgatron xuất hiện trong quá trình chuyển hóa



$${}^{1}_{0}n \leftrightharpoons {}^{1}_{0}p + e^{+} + \upsilon_0$$

e+ là positron

υ_0 là nơtrino có $m \approx 1/500 m_e$ và cũng không mang điện.

Về vấn đề này cũng còn tồn tại một số giả thiết khác nữa. Cho đến nay, bản chất của lực liên kết hạt nhân vẫn còn là đề tài thảo luận.

II.2.2 Năng lượng liên kết hạt nhân.

Dù thế nào đi chăng nữa, muốn phá vỡ hạt nhân, nghĩa là phá vỡ lực liên kết hạt nhân cũng cần một năng lượng.

Các phương pháp vật lý dùng để xác định khối lượng của nucleon và của hạt nhân đã chỉ rõ khối lượng của hạt nhân bao giờ cũng nhỏ hơn tổng khối lượng của các nucleon tham gia tạo thành hạt nhân. Điều này có thể biểu diễn như sau:

$$\Delta m = \left[Zm_p + (A-Z)m_n\right] - m_{h.n} \qquad (2.3)$$

Δm gọi là sự hụt khối lượng. Δm tương ứng với một năng lượng được giải phóng ra khi hình thành hạt nhân từ các nucleon. Theo Einstein năng lượng giải phóng ra được tính theo công thức:

$$E = \Delta mc^2 \qquad (2.4)$$

E thu được chính là năng lượng hạt nhân. Như thế rõ ràng muốn phá vỡ hạt nhân người ta phải cung cấp một năng lượng tối thiểu bằng E.

Để minh hoạ cho điều này ta lấy một ví dụ sau đây:

Thí dụ: hạt nhân He có hai proton và hai nơtron. Khối lượng của hạt nhân bằng 4,0026u.

$$\Delta m = m_p + m_n - m_{He} = 2.1,0072 + 2.1,0086 - 4,0026 = 0,029u$$

$$E = \Delta m.c^2 = \frac{0,029.1,66.10^{-27}.(3,10^{8})^2}{1,602.10^{-19}} = 27,04.10^6 \text{ eV}$$

Vậy hạt nhân Heli có năng lượng liên kết là:

$$E = 27,04 \text{ MeV}$$

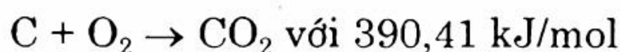
Để thấy năng lượng hạt nhân giải phóng ra lớn như thế nào, ta làm phép so sánh sau đây:

$E_{h/n} = 27,04.10^6$ eV tương ứng với $4,33.10^{-12}$ J.

Trong 1 mol hạt nhân năng lượng đó là:

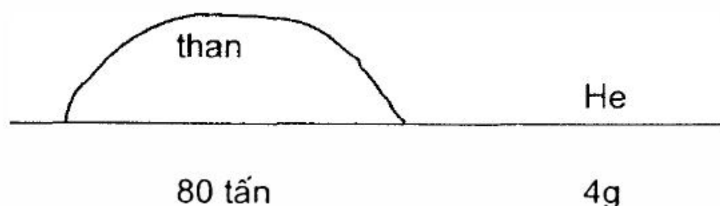
$4,33.10^{-12}J.6,02.10^{23} = 2,6.10^{+12}J/mol = 2,6.10^{9}kJ/mol$

Mặt khác, ta lại biết khi đốt than (1 mol cacbon) thì năng lượng toả ra:



$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \text{ với } 390,41 \text{ kJ/mol}$$

Như vậy muốn có nguồn năng lượng trên ta cần đốt khoảng 80 tấn than.



II.2.3 Năng lượng liên kết riêng E_r

E_r được xác định theo hệ thức

$$E_r = \frac{E}{A}$$

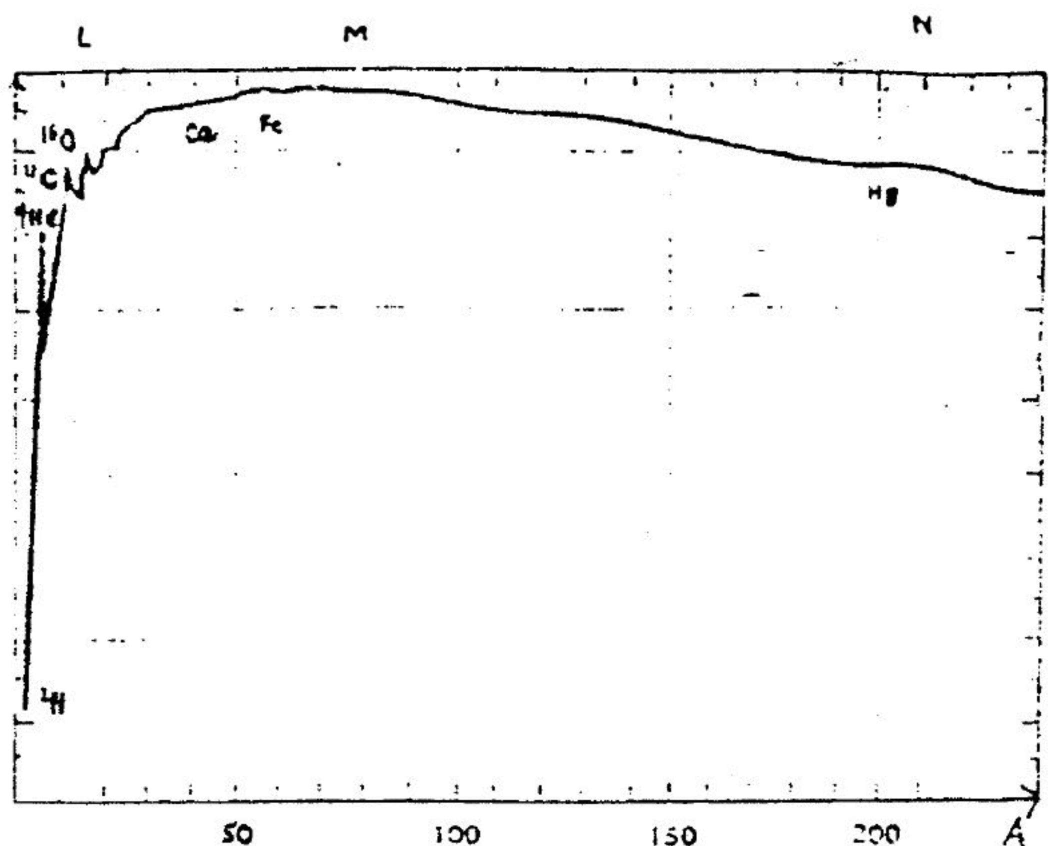
A - số nuclêon (số khối)

Ví dụ đối với ${}^4_2He$ thì E_r là

$$E_r = \frac{27,04}{4} MeV$$

Như thế E_r càng lớn thì E càng nhỏ và hạt nhân càng bền. Người ta biểu diễn quan hệ E_r và A theo đồ thị (hình 2.1). Từ đồ thị khi A ~ 56 thì E_r đạt giá trị cực đại sau đó giảm với các nguyên tố có A lớn.

Bằng kết quả này ta rút ra nhận xét: Các hạt nhân có A trung bình sẽ bền vững hơn so với các hạt nhân có A bé (hạt nhân nhẹ) và A lớn (hạt nhân nặng).



Hình 2.1 **Sự phụ thuộc giữa năng lượng liên kết riêng E_r và số khối A.**

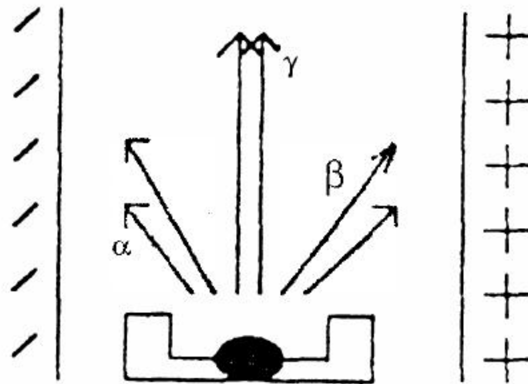
II.3 Hiện tượng phóng xạ tự nhiên.

Vào những năm cuối thế kỷ 19 khi nghiên cứu các quặng uran, Henri Becquerel, sau đó là Marie Curie nhận thấy rằng các tia phóng xạ từ uran có thể đi qua được giấy đen và tác dụng lên kính ảnh. Đặc tính này được thừa nhận là tính phóng xạ.

Tính phóng xạ không những thể hiện ở uran mà còn xuất hiện ở những nguyên tố khác với cường độ mạnh hơn. Ví dụ như tính phóng xạ của poloni mạnh hơn uran khoảng 400 lần hay của radium mạnh hơn uran hàng triệu lần.

II.3.1 Các tia phóng xạ và tác dụng của nó

Người ta tiến hành một thí nghiệm từ một hộp chì đặt trong từ trường hay điện trường có một chùm tia được phóng ra theo các hướng khác nhau (xem hình 2.2)



Hình 2.2 **Các tia phóng xạ**

- Tia α chuyển động lệch về bản cực âm. Đó là thông lượng của hạt nhân $^{4}_{2}He$.

- Tia β - Ngược với tia α, tia β đi lệch về phía bản cực dương. Đó là thông lượng các electron.

- Tia γ là một bức xạ điện từ có bước sóng rất nhỏ từ 1 đến 10^{-2} Å.

Các tia phóng xạ quan sát được có một số tác dụng chính như sau:

- Có khả năng đâm thâu, nghĩa là độ xuyên qua vật chất vì các tia này chuyển động với một tốc độ lớn. Khi đi qua vật chất gặp lớp vỏ nguyên tử làm cho nguyên tử hoặc bị kích thích hoặc bị ion hóa.

- Có tác dụng lên kính ảnh.

- Có tác dụng hủy diệt tế bào, song nếu dùng với một liều lượng nhỏ vừa đủ người ta có thể dùng tác dụng này để chữa bệnh như làm giảm tốc độ phát triển của các tế bào ung thư.

II.3.2 Định luật dịch chuyển phóng xạ Fajans - Soddy

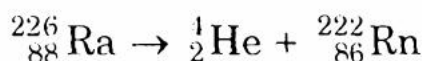
Năm 1913, Fajans và Soddy khi nghiên cứu về hiện tượng phóng xạ tự nhiên nhận thấy trong quá trình biến đổi hạt nhân có sự thay đổi điện tích hạt nhân Z. Sự thay đổi này đã được đúc kết thành định luật chuyển dịch phóng xạ được tập trung ở 3 dạng sau đây:

- Phóng xạ α: Khi chuyển từ nguyên tố X sang nguyên tố Y thì nguyên tố mới thu được có A giảm đi 4 đơn vị và Z giảm 2 đơn vị.



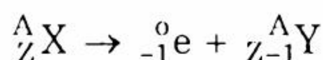
$$^{A}_{Z}X \rightarrow\ ^{4}_{2}He +\ ^{A-4}_{Z-2}Y$$

Ví dụ



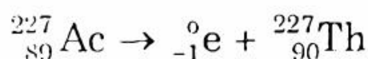
$$^{226}_{88}Ra \rightarrow\ ^{4}_{2}He +\ ^{222}_{86}Rn$$

- Phóng xạ β: Quá trình phóng xạ β có dạng chung như sau:



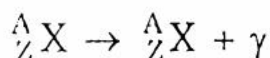
$$^{A}_{Z}X \rightarrow\ ^{0}_{-1}e +\ _{Z-1}^{A}Y$$

Ví dụ



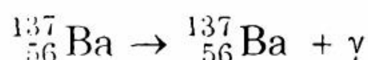
$$^{227}_{89}Ac \rightarrow\ ^{0}_{-1}e +\ ^{227}_{90}Th$$

- Phóng xạ γ: Khác với hai dạng phóng xạ trên đây, phóng xạ γ là một hiệu ứng phụ trong quá trình phóng xạ α hoặc β. Dạng phóng xạ này không làm thay đổi A và Z



$$^{A}_{Z}X \rightarrow\ ^{A}_{Z}X + \gamma$$

Ví dụ



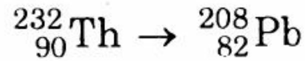
$$^{137}_{56}Ba \rightarrow\ ^{137}_{56}Ba + \gamma$$

II.3.3 Những họ phóng xạ

Thường các sản phẩm thu được trong quá trình phóng xạ không dừng lại và tiếp tục phân hủy cho đến khi đạt đến một đồng vị bền là Pb hoặc Bi.

Có ba họ phóng xạ tự nhiên và một họ phóng xạ nhân tạo:

- Họ phóng xạ thori.



$$^{232}_{90}Th \rightarrow {}^{208}_{82}Pb$$

Số khối A biến đổi theo qui luật chung là: $A_{Th} = 4k + 0$ ($k = 58 \rightarrow 52$)

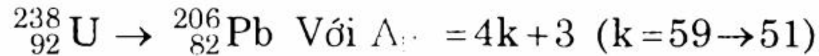
- Họ phóng xạ nhân tạo Neptuni



$^{237}_{93}Np \rightarrow {}^{209}_{83}Bi$ Với $A_{Np} = 4k + 1$ $(k = 59 \rightarrow 51)$

Hình 2.3 **Họ phóng xạ Thori**

- Họ phóng xạ Uran



$^{238}_{92}U \rightarrow ^{206}_{82}Pb$ Với $A = 4k+3$ $(k = 59 \rightarrow 51)$

- Họ phóng xạ Actino - Uran



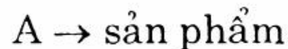
$^{235}_{92}U \rightarrow ^{207}_{82}Pb$ Với $A_{Ac} = 4k+3$ $(k = 58 \rightarrow 51)$

Chi tiết sự biến đổi này có thể tham khảo ở các sách chuyên đề về hạt nhân.

II.4 Động học các quá trình phóng xạ.

II.4.1 Tốc độ và hằng số phóng xạ.

Ta xét sự phân rã hạt nhân thuộc dạng đơn giản nhất - phản ứng bậc 1:



$$A \rightarrow \text{sản phẩm}$$

Theo lý thuyết động học ta có thể viết:

$$V = -dN/dt = kN \qquad (2.5)$$

Trong trường hợp này hằng số tốc độ k gọi là hằng số phóng xạ.

ở $t = 0$ có N_o là số nguyên tử phóng xạ ban đầu

$t = t$ N_t là số nguyên tử còn lại sau thời gian t

Vậy biểu thức (2.5) có thể viết

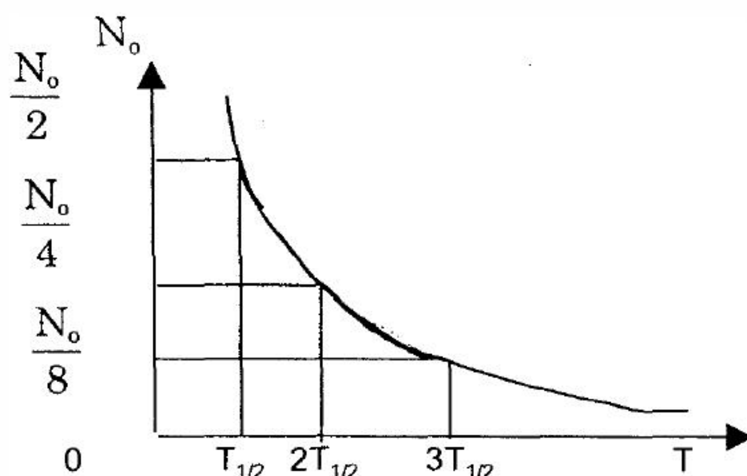
$$\int_{N_o}^{N_t} -\frac{dN}{dN} = \int_{o}^{t} kdt \quad \text{hay}$$

$$\ln\frac{No}{N_t} = kt \quad \text{hoặc} \qquad (2.6)$$

$$N_t = No.e^{-kt} \qquad (2.7)$$

II.4.2 Chu kỳ bán hủy $T_{1/2}$

Người ta định nghĩa chu kỳ bán hủy $T_{1/2}$ như là thời gian cần thiết để một nửa số nguyên tử phóng xạ ban đầu của chất phóng xạ bị phân rã (xem hình 2.4)



***Hình 2.4.* Sự phụ thuộc của số nguyên tử n_o vào chu kỳ bán hủy T**

Từ biểu thức (2.6) ta có thể viết:

$$\ln \frac{No}{No/2} = kT_{1/2}\ \ln 2 = kT_{1/2}$$

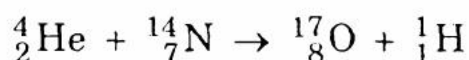
$$\rightarrow T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \qquad (2.8)$$

II.4.3. Cường độ phóng xạ

Hiện nay người ta lấy đơn vị cường độ phóng xạ là Becquerel (Bq). Như vậy cường độ phóng xạ cho biết số nguyên tử bị phân rã trong một đơn vị thời gian.

II.5. Hiện tượng phóng xạ nhân tạo. Phản ứng hạt nhân

Năm 1911 Rutherford thực hiện thành công phản ứng hạt nhân:



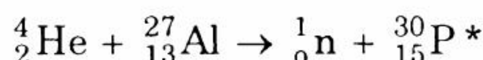
$${}^{4}_{2}He + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$$

Rõ ràng là trong phản ứng này khi bắn phá hạt nhân nitơ N bằng hạt (đạn) α thì nguyên tố N chuyển thành nguyên tố oxi O. Như thế muốn đổi từ nguyên tố này sang nguyên tố khác ta phải làm thay đổi số proton trong hạt nhân. Căn cứ vào nguyên tắc này người ta tiến hành thực hiện các phản ứng hạt nhân để thu các nguyên tố phóng xạ mới bằng con đường nhân tạo.

II.5.1 Hiện tượng phóng xạ nhân tạo

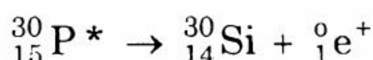
Việc điều chế các nguyên tố phóng xạ bằng con đường nhân tạo thuộc về hai nhà bác học người Pháp là Joliot Curie và Irene Curie (1934).

Ví dụ: Khi bắn đạn α vào nguyên tố Al ta thu được đồng vị phốt pho



$$^{4}_{2}He + ^{27}_{13}Al \rightarrow ^{1}_{0}n + ^{30}_{15}P^{*}$$

Phốt pho thu được không bền tiếp tục phân hủy thành silic.



$$^{30}_{15}P^{*} \rightarrow ^{30}_{14}Si + ^{0}_{1}e^{+}$$

Bằng con đường tương tự người ta cũng thu được rất nhiều các nguyên tố đồng vị phóng xạ khác nhau.

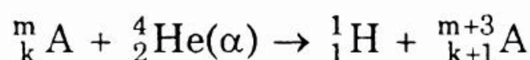
II.5.2. Một số loại phản ứng hạt nhân điển hình

Chúng ta xét một số loại phản ứng:

a. Phản ứng đơn giản

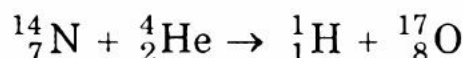
Để thực hiện loại phản ứng này người ta dùng đạn có năng lượng nhỏ. Sản phẩm thu được sau khi bắn phá thường là một hay hai hạt cơ bản.

- Phản ứng (α ,β)



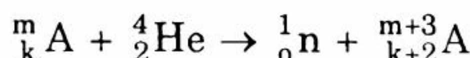
$$^{m}_{k}A + ^{4}_{2}He(\alpha) \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{m+3}_{k+1}A$$

Ví dụ



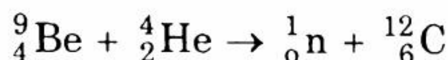
$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{17}_{8}O$$

- Phản ứng (α,n)



$$^{m}_{k}A + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{0}n + ^{m+3}_{k+2}A$$

Ví dụ



$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{0}n + ^{12}_{6}C$$

b. Phản ứng phân tán hạt nhân

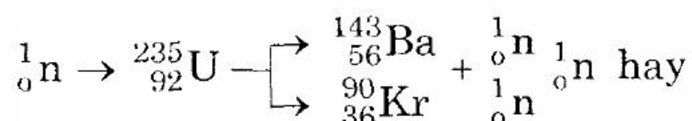
Ở loại phản ứng này người ta phải dùng đạn bắn phá với năng lượng rất lớn khoảng hàng triệu eV trở lên.

Sản phẩm thu được khi bắn phá là các hạt nhân nhẹ và một số khá lớn các hạt proton và nơtron. Ví dụ khi bắn phá ($^{75}_{33}As$) bằng hạt α với năng lượng khoảng 400 triệu eV thì xuất hiện đồng vị ($^{35}_{17}Cl$).

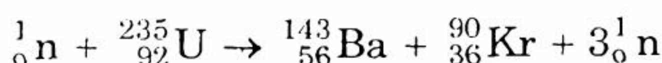
c. Phản ứng phân chia hạt nhân (phân hạch)

Trong phản ứng này, khi hạt nhân bị bắn phá thường bị phân ra làm hai mảnh có số khối nhỏ hơn.

Ví dụ: khi bắn phá ^{235}U bằng nơtron.

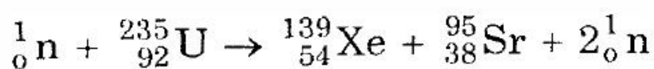


$$^{1}_{0}n \rightarrow {}^{235}_{92}U \rightarrow \begin{cases} {}^{143}_{56}Ba + {}^{1}_{0}n \\ {}^{90}_{36}Kr + {}^{1}_{0}n \end{cases} + {}^{1}_{0}n \text{ hay}$$

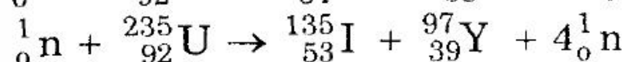


$$^{1}_{0}n + {}^{235}_{92}U \rightarrow {}^{143}_{56}Ba + {}^{90}_{36}Kr + 3{}^{1}_{0}n$$

Phản ứng này cũng có thể tạo thành các hạt nhân với số khối khác nhau:



$$^{1}_{0}n + {}^{235}_{92}U \rightarrow {}^{139}_{54}Xe + {}^{95}_{38}Sr + 2{}^{1}_{0}n$$



$$^{1}_{0}n + {}^{235}_{92}U \rightarrow {}^{135}_{53}I + {}^{97}_{39}Y + 4{}^{1}_{0}n$$

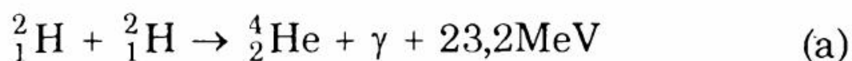
Trong loại phản ứng phân hạch này một nguồn năng lượng khá lớn sẽ được tạo ra. Nguồn năng lượng này có thể được sử dụng vào các mục đích khác nhau. Nếu phản ứng xảy ra có điều khiển ta sẽ có lò phản ứng hạt nhân - nhà máy điện nguyên tử.

Ngược lại khi phản ứng xảy ra một cách tự phát thành phản ứng dây chuyền ta có bom nguyên tử.

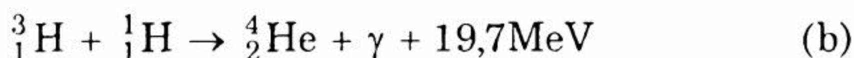
d. Phản ứng tổng hợp hạt nhân (nhiệt hạch)

Ngược với phản ứng phân chia hạt nhân, nguồn năng lượng cũng có thể thu được bằng con đường tổng hợp các hạt nhân nhẹ.

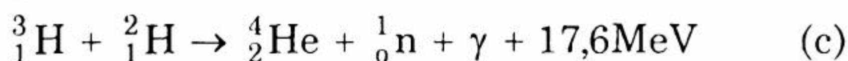
Ví dụ



$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + \gamma + 23{,}2MeV \quad (a)$$



$$^{3}_{1}H + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + \gamma + 19{,}7MeV \quad (b)$$



$$^{3}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + \gamma + 17{,}6MeV \quad (c)$$

Các loại phản ứng này chỉ có thể thực hiện được khi các hạt nhân chuyển động với một động năng rất lớn, nghĩa là phản ứng phải xẩy ra ở nhiệt độ rất cao khoảng hàng chục triệu độ.

Phản ứng tổng hợp sẽ đưa lại một năng lượng rất lớn, song hiện nay để thực hiện phản ứng này còn là một vấn đề kỹ thuật nan giải.

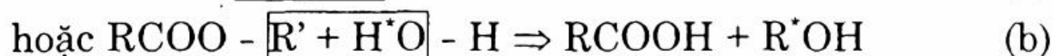
II.6 Một vài ứng dụng của đồng vị phóng xạ

Ngày nay đồng vị phóng xạ được ứng dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như trong nông nghiệp, trong y học, trong công nghiệp... Trong hóa học đồng vị phóng xạ cũng được sử dụng như một phương pháp hữu hiệu để nghiên cứu các hiện tượng hóa học. Một trong những phương pháp này là phương pháp nguyên tử đánh dấu để xác định cơ chế phản ứng

Ví dụ: Xác định cơ chế của phản ứng este hóa và xà phòng hóa. Phản ứng này có thể xẩy ra theo 2 giả thiết như sau:



$$RCO - \boxed{OR' + H} - O^{*}H \Rightarrow RCOO^{*}H + R'OH \quad (a)$$



$$\text{hoặc } RCOO - \boxed{R' + H^{*}O} - H \Rightarrow RCOOH + R^{*}OH \quad (b)$$

Nếu phản ứng xẩy ra theo cơ chế (a) thì rượu R'OH thu được không có ^{18}O ($^{*}O$); Ngược lại theo cơ chế (b) thì $R'^{*}OH$ có ^{18}O. Điều này được khẳng định bằng việc đốt cháy rượu rồi đo tỉ trọng nước tạo thành. Kết quả cho thấy tỉ trọng nước ở phản ứng (b) nặng hơn nước thường. Điều đó chứng tỏ cơ chế phản ứng xà phòng hóa theo cơ chế (b).

Một ứng dụng của đồng vị phóng xạ khá phổ biến trong khảo cổ học là xác định tuổi của mẫu vật rồi suy ra niên đại xa xưa.

Ví dụ: Người ta thấy cứ 1 mol Uran có chứa 0,107 mol chì trong quặng Morogoro (Châu Phi).

Hằng số phóng xạ của Uran $k = 1,5.10^{-10}$/năm

Áp dụng hệ thức (2.6) ta có:

$$\ln\frac{No}{N_t} = kt \Rightarrow \ln\frac{1+0,107}{1} = kt \quad \text{hay}$$

$$t = \frac{\ln 1,107}{k} = \frac{\ln 1,107}{1,5.10^{-10}} = 680 \text{ triệu năm}$$

Như vậy các nhà khảo cổ có thể nói rằng miền đất Châu Phi, nơi có quặng Morogoro đã xuất hiện từ rất sớm, khoảng 680 triệu năm trước đây.

Những điểm trọng yếu chương 2

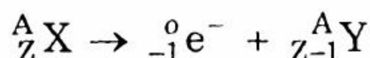
1. Hạt nhân cấu tạo bởi hai hạt p và n liên kết với nhau bằng lực hạt nhân. Năng lượng hạt nhân được xác định: $E = \Delta mc^2$ với sự hụt khối lượng

$$\Delta m = [Zm_p + (A - Z)m_n] - m_{h/n}$$

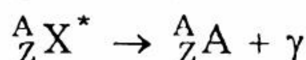
2. Định luật chuyển dịch phóng xạ Fajans - Soddy



$${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{A-4}_{Z-2}Y$$



$${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{0}_{-1}e^{-} + {}_{Z-1}^{A}Y$$



$${}^{A}_{Z}X^{*} \rightarrow {}^{A}_{Z}A + \gamma$$

3. Động học quá trình phóng xạ

$$k = \frac{1}{t}\lg\frac{N_t}{N_o} \quad \text{với } T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

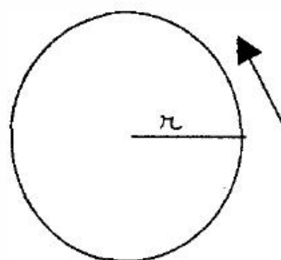
4. Các phản ứng phóng xạ chính là: phản ứng đơn giản (α, β hoặc α, n), phản ứng phân chia hạt nhân (phân hạch), phản ứng tổng hợp hạt nhân (nhiệt hạch).

Chương III

THUYẾT LƯỢNG TỬ PLANCK VÀ ĐẠI CƯƠNG VỀ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

III.1 Mở đầu:

Trong những năm 1906 - 1911 khi tiến hành thí nghiệm bắn tia α qua lá kim loại mỏng, Rutherford đã phát hiện ra rằng trong nguyên tử có hạt nhân mang điện tích dương, bên cạnh đa số các hạt α đi thẳng, có hạt bị bật trở lại. Để giải thích sự tán xạ (lệch hướng) của tia α Rutherford đưa ra mẫu hành tinh nguyên tử. Nguyên tử gồm tâm là một hạt nhân tích điện dương và xung quanh hạt nhân có những electron tích điện âm quay trên những quĩ đạo khác nhau. Mẫu của Rutherford có thể được hình dung như một thái dương hệ nhỏ bé với những electron chuyển động xung quanh hạt nhân như những hành tinh xung quay quanh mặt trời. Vì vậy, mẫu nguyên tử của Rutherford gọi là mẫu hành tinh (xem hình 3.1)



Hình 3.1 Mẫu nguyên tử của Rutherford

Sự thành công của Rutherford là xác định được sự tồn tại của hạt nhân trong nguyên tử. Tuy nhiên, mẫu nguyên tử của Rutherford có hai nhược điểm lớn là nguyên tử theo kiểu Rutherford không bền vững và không giải thích được cấu tạo quang phổ vạch nguyên tử.

Để giải quyết bế tắc trên, nhà bác học Đan Mạch Niels Bohr dựa trên cơ sở mẫu nguyên tử của Rutherford và thuyết lượng tử của Planck đã đưa ra một mẫu mới - Mẫu nguyên tử Bohr.

Nhìn chung, thuyết Bohr, sau này được Sommerfeld bổ xung đã có một đóng góp khá quan trọng trong quá trình phát triển lí thuyết về cấu tạo nguyên tử nói riêng và các hệ vật lý vi mô khác nói chung (tính được các giá trị gián đoạn - lượng tử hóa - như năng lượng E_n; bán kính quĩ đạo r_n...), giải thích được hiện tượng quang phổ vạch của hidro. Tuy nhiên, vì là một thuyết không nhất quán mang tính chất nửa cổ điển, nửa cơ học lượng tử nên nó không thể coi là một lí thuyết hoàn chỉnh và không thể tránh khỏi những khó khăn, bế tắc. Thật vậy, về quang phổ, thuyết Bohr chỉ giải thích được tần số các vạch quang phổ mà không tính được cường độ của chúng. Đối với nguyên tử nhiều electron thì lí thuyết Bohr lại càng gặp nhiều khó khăn không thể vượt qua được.

Vì vậy, lí thuyết Bohr - Sommerfeld chỉ có thể coi là một giai đoạn quá độ để đi đến một lí thuyết hoàn chỉnh, áp dụng cho mọi hệ vật lí vi mô.

Lí thuyết mới này có tên gọi là cơ học lượng tử.

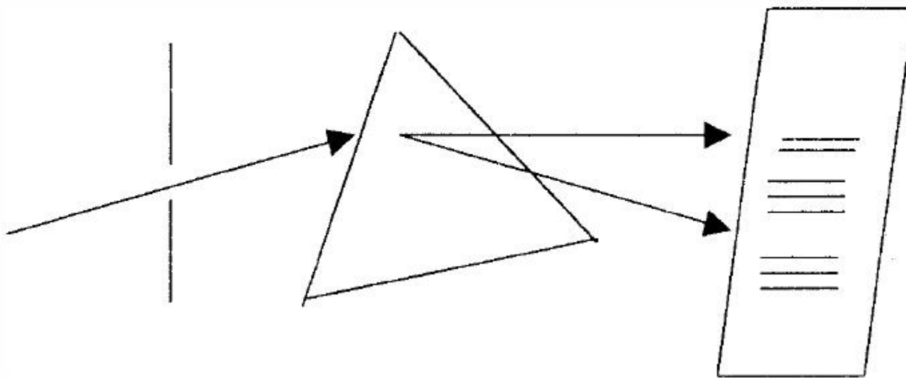
III.2 Thuyết lượng tử Planck (1900)

Ở chương I chúng ta đã đề cập tới cấu trúc nguyên tử bao gồm hạt nhân và lớp vỏ nguyên tử. Đối với hóa học thì lớp vỏ giữ một vị trí quan trọng vì mọi biến đổi của lớp vỏ nguyên tử có liên quan chặt chẽ đến các tính chất hóa học của nguyên tử. Sự nghiên cứu về quang phổ sẽ giúp ta hiểu được cấu trúc của lớp vỏ này.

III.2.1 Đại cương về quang phổ

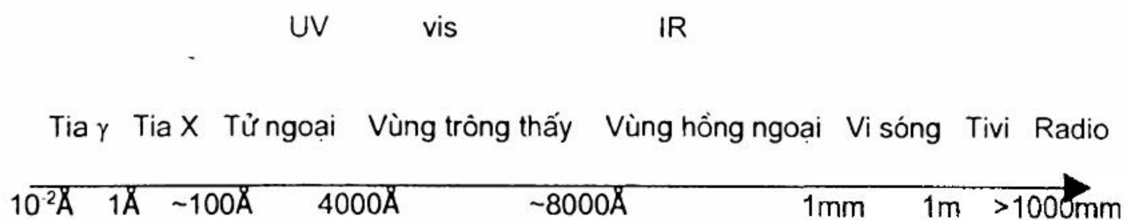
III.2.1.1 Khái quát chung

Nếu cho một chùm ánh sáng mặt trời qua 1 lăng kính thì ta sẽ thu được những tia có mầu sắc khác nhau ứng với những bước sóng xác định (xem hình 3.2)



***Hình 3.2* Sơ đồ quang phổ của ánh sáng mặt trời**

Các bước sóng λ quan sát được ứng với 7 mầu: đỏ, da cam, vàng, lục, lam, chàm, tím nằm trong dải sóng từ 8000Å - 4000Å. Nếu xem xét kỹ, người ta còn nhận thấy có những tia không nhìn được nằm ngoài dải sóng kể trên. Vật lý quang phổ đã chỉ rõ vùng (dải) quang phổ của các bức xạ điện từ như sau:

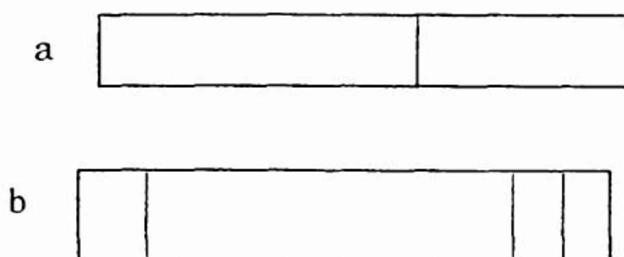


***Hình 3.3a* Dải bức xạ điện từ**

III.2.1.2 Quang phổ liên tục

Vùng quang phổ nhìn thấy chỉ là vùng hẹp trong quang phổ của các bức xạ điện từ. Như vậy quang phổ thu được bao gồm một giải liền nhau của mọi bước sóng thuộc các vùng trông thấy, hồng ngoại, tử ngoại. Đó chính là quang phổ liên tục. Có thể nói các chất rắn và lỏng khi được đốt nóng đến trạng thái nóng đỏ đều phát ra quang phổ liên tục.

III.2.1.3 Quang phổ vạch



Hình 3.3b **Quang phổ vạch của Na (a) và K(b).**

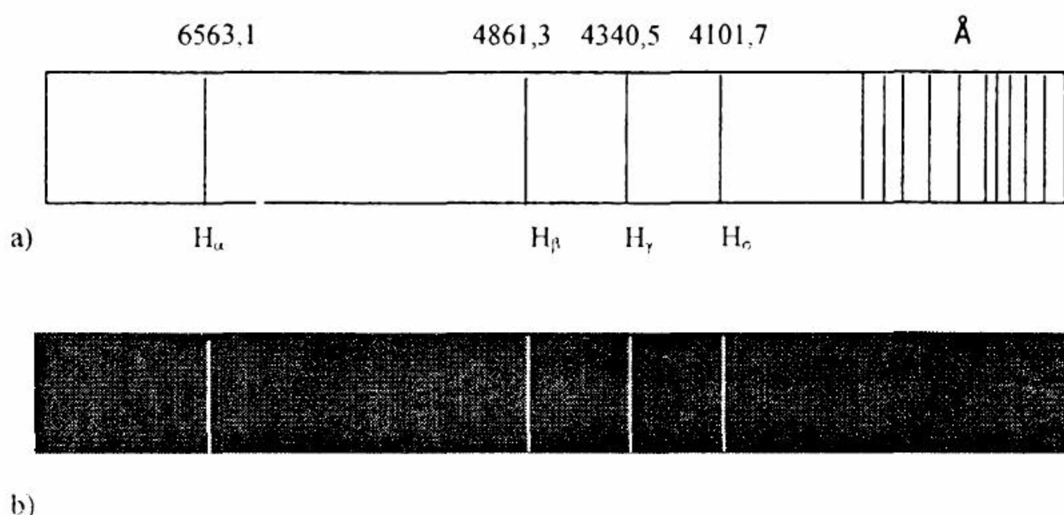
Thực nghiệm chỉ ra rằng nguyên tử Na khi đốt nóng cho ta vạch D (vạch vàng) ứng với $\lambda = 5893Å$ (a). Hơi kim loại K tạo ra 3 vạch: 2 vạch đỏ và 1 vạch tím (b).

Như vậy những nguyên tử tự do ở trạng thái khí hay hơi đốt nóng hoặc phóng điện qua sẽ phát ra quang phổ gồm một số vạch, mỗi vạch có một bước sóng xác định. Đó là quang phổ vạch. Nguyên tử của mỗi nguyên tố cho một quang phổ vạch đặc trưng. Quang phổ liên tục và quang phổ vạch được phát ra từ các chất gọi là quang phổ phát xạ.

III.2.1.4 Quang phổ hấp thụ

Ngoài quang phổ phát xạ vừa nêu trên, còn tồn tại loại quang phổ hấp thụ. Các vạch phổ này xuất hiện trên nền của phổ liên tục tại đúng vị trí mà trước đó các vạch bức xạ do hơi của chất nghiên cứu phát xạ. Hiện tượng này được giải thích theo định luật Kirchoff. Ví dụ, khi bị kích thích hơi của nguyên tử hidro sẽ phát ra các vạch H_α, H_β, H_γ, H_σ... (xem hình 3.4a)

Nếu ánh sáng trắng từ một nguồn cho quang phổ liên tục truyền qua hơi hidrô chúng sẽ hấp thụ những bức xạ tại các bước sóng trên tương ứng với các vạch tối. Đó chính là quang phổ hấp thụ của hidrô (xem hình 3.4b)



Hình 3.4. **Phổ phát xạ (a) và phổ hấp thụ (b) của hidro thuộc dãy Balmer**

III.2.2. Thuyết lượng tử Planck

Vào những năm đầu thế kỉ 20 với hàng loạt các phát minh quan trọng lần lượt được xác lập. Trong những phát minh này nếu dùng các định luật cổ điển (Cơ học Newton) thì không giải thích nổi. Năm 1900 Planck nhà bác học người Đức đã đưa ra một thuyết mới: Khi một dao động tử dao động với tần số ν thì năng lượng giải phóng ra hay hấp thụ vào không phải là những đại lượng liên tục mà theo từng đơn vị gián đoạn, từng lượng nhỏ nguyên vẹn và được gọi là lượng tử năng lượng hay phôton.

Lượng tử năng lượng tỉ lệ với tần số dao động ν và được xác định theo hệ thức:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

h - hằng số Planck $6,62.10^{-34}$ J.s

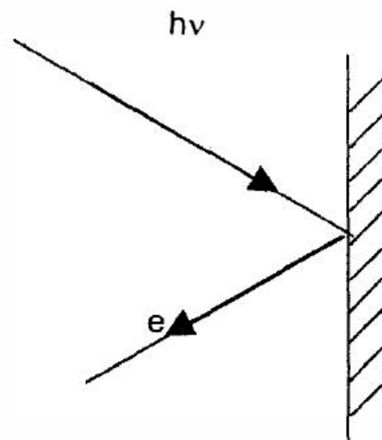
Như thế, ngoài tính chất sóng là hiển nhiên, ánh sáng còn thể hiện bản chất hạt. Vì vậy người ta còn nói ánh sáng hay bức xạ nói chung thể hiện tính sóng hạt.

Dựa vào thuyết lượng tử của Planck, N. Bohr đã đề ra các tiên đề và xây dựng mẫu nguyên tử. Từ mẫu nguyên tử này Bohr đã tính được bán kính quĩ đạo, năng lượng cũng như giải thích thành công quang phổ vạch của nguyên tử hiđrô. Các kết quả rút ra từ mẫu nguyên tử Bohr sau này đã được lí thuyết cơ học lượng tử khẳng định tính đúng đắn của nó.

III.2.3. Hiệu ứng quang điện

Khi chiếu một chùm sáng đơn sắc (bức xạ tới) vào bề mặt kim loại thì từ đó có các quang electron thoát ra. Dựa vào số liệu thực nghiệm thu được, người ta nhận thấy:

- Năng lượng của các quang electron thoát ra không phụ thuộc vào cường độ bức xạ tới, mà chỉ phụ thuộc vào tần số ν của bức xạ tới.



Hình 3.5 **Hiệu ứng quang điện**

- Các quang electron chỉ được phát ra khi nào tần số ν của bức xạ tới đạt hoặc quá giới hạn qui định cho từng kim loại (công thoát). Giới hạn này được gọi là ngưỡng quang điện.

Các thuộc tính được rút ra từ hiệu ứng quang điện chỉ có thể giải thích được khi thừa nhận bức xạ là một dòng photon (hạt).

Quả vậy, khi photon đập vào bề mặt kim loại thì năng lượng của nó được tách ra làm hai phần. Một phần dùng để tách quang electron ra khỏi bề mặt kim loại. Phần còn lại chuyển thành động năng cho quang electron chuyển động.

Dựa vào phương trình Planck (3.1) ta có thể viết:

$$h\nu = E^{o} + 1/2mv^{2} \text{ hay } 1/2mv^{2} = h(\nu - \nu_{o}) \qquad (3.2)$$

Rõ ràng từ phương trình này các thuộc tính nêu trên đã được giải thích.

III.3 Đại cương về cơ học lượng tử

III.3.1 Khái quát chung

Vào mấy chục năm đầu thế kỷ 20 nhiều phát minh khoa học dẫn đến việc xem xét những quan điểm cơ bản của vật lý học cổ điển, làm sáng tỏ mối quan hệ giữa tính sóng và tính chất hạt của bức xạ của các hạt vật chất.

Khi áp dụng các định luật của cơ học cổ điển cho hệ vật lý vi mô đều dẫn tới bế tắc. Một cách logic, các nhà khoa học phải xây dựng một ngành khoa học khác để đáp ứng với những thuộc tính mới của hệ hạt vi mô - Cơ học lượng tử ra đời.

Cơ học lượng tử ra đời là một yêu cầu khách quan của sự vật, là sự phát triển tất yếu của khoa học.

Khác với lí thuyết Bohr - Sommerfeld, cơ học lượng tử không phải là sự kết hợp một cách nhân tạo những khái niệm cổ điển với những qui tắc lượng tử. Cơ học lượng tử là một lý

thuyết hoàn chỉnh được xây dựng trên cơ sở của một hệ thống những khái niệm nhất quán. Tất cả kết quả thu được bằng cơ học lượng tử hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm.

III.3.2 Bản chất hai mặt của ánh sáng và giả thiết De Broglie

Cuối thế kỷ 9, vật lý học đã thu được bằng chứng thực nghiệm chứng tỏ ánh sáng có tính chất sóng (hiện tượng giao thoa, nhiễu xạ) và những thập kỉ đầu của thế kỉ 20, người ta lại khẳng định ánh sáng có tính chất hạt (hiệu ứng quang điện).

Năm 1924, nhà vật lý người Pháp Louis de Broglie đã mở rộng quan niệm về bản chất hai mặt sóng hạt cho các hạt vật chất trong một hệ thức.

Lượng tử năng lượng của bức xạ liên hệ với tần số theo công thức Planck

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

Sự thống nhất bản chất hạt và bản chất sóng của ánh sáng dẫn đến hệ thức Einstein

$$E = h\nu = mc^2 = h\frac{c}{\lambda}$$

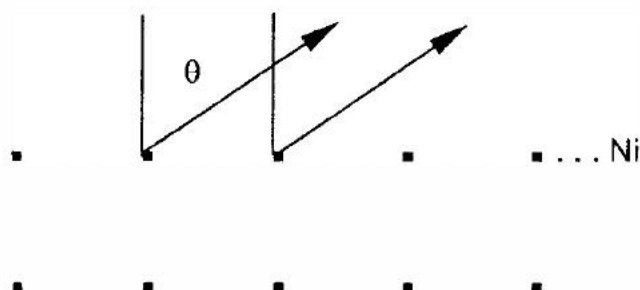
Suy ra $$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Đối với một hạt chuyển động với tốc độ bằng v thì

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad (3.3)$$

Biểu thức sau cùng gọi là hệ thức De Broglie chỉ rõ bước sóng λ đều nghiệm đúng cho mọi vật thể, song đối với hệ vĩ mô như chiếc xe, viên đạn... do khối lượng khá lớn so với hằng số Planck $6,62.10^{-34}$Js nên bước sóng λ thu được theo hệ thức trên quá nhỏ vì vậy bản chất sóng của vật thể không có ý nghĩa.

Để khẳng định tính đúng đắn của giả thuyết De Broglie năm 1927 Davisson và Germer tiến hành một thí nghiệm khi phóng một chùm electron qua tinh thể niken (Ni) và đã quan sát thấy hiện tượng nhiễu xạ tương tự như trường hợp tia X (xem hình 3.6)



Hình 3.6 **Nhiễu xạ electron trên tinh thể Ni**

Với kết quả này giả thuyết về sóng vật chất của De Broglie hoàn toàn được xác lập.

III.3.3 Nguyên lý bất định Heisenberg

Từ tính chất sóng hạt trong chuyển động của hạt vi mô, người ta chứng minh được một nguyên lý như sau: Đối với các hạt vi mô người ta không thể xác định được hoàn toàn chính xác cả tọa độ và vận tốc của hạt, do đó không thể vẽ được hoàn toàn chính xác quĩ đạo chuyển động của hạt.

Đó là nội dung của nguyên lí bất định do Heisenberg đề xướng năm 1927.

Nếu gọi là Δx là sai số của phép đo thành phần tọa độ theo trục x và Δv_x là sai số của phép đo thành phần vận tốc theo trục x thì theo nguyên lý bất định có hệ thức:

$$\Delta x.\Delta p_x \geq h \qquad (3.4)$$

Vì p = m.v nên ta có thể viết

$$\Delta x.\Delta v_x \geq h/m \quad (3.5)$$

trong đó: h - hằng số Planck

m - khối lượng của hạt

Như vậy, nếu phép đo tọa độ càng chính xác, thì phép đo vận tốc càng kém chính xác và ngược lại.

Do tọa độ và vận tốc không đồng thời xác định nên ta không thể nói đến khái niệm quĩ đạo của các hạt vi mô (electron) như lí thuyết Bohr thường đề cập. Trong lý thuyết hiện đại về nguyên tử ta chỉ có thể nói đến sự phân bố mật độ có mặt của electron trong nguyên tử. Nói cách khác, đối với hệ hạt vi mô chỉ có thể nói đến xác suất bắt gặp hạt tại một vị trí nào đó trong không gian khi chuyển động. Sự mô tả có tính thống kê này là một nét đặc trưng của cơ học lượng tử.

Hệ thức bất định Heisenberg là hệ quả quan trọng, biểu hiện tính chất sóng hạt của hệ vật lý vi mô.

Thông qua hệ thức sóng vật chất De Broglie và hệ thức bất định Heisenberg người ta nhận thấy rằng sự chuyển động của các vi hạt hoàn toàn tuân theo những định luật khác hẳn với những định luật cơ học Newton. Một cách tự nhiên, một lý thuyết phải được hình thành - Cơ học lượng tử. Cũng như mọi lý thuyết khác, cơ học lượng tử phải được xây dựng trên một hệ tiên đề. Các kết quả suy ra từ hệ tiên đề này sẽ khẳng định tính đúng đắn của lí thuyết.

Trong khuôn khổ của giáo trình cấu tạo chất đại cương ta chỉ đề cập đến những khái niệm cơ sở của loại cơ học này dưới dạng mô tả là chủ yếu.

III.3.4 Hàm sóng

Trong cơ học Newton, trạng thái chuyển động của hạt tại một thời điểm được hoàn toàn xác định khi biết tọa độ và vận

tốc của hạt, từ đó có thể vẽ chính xác được quỹ đạo chuyển động của vật và xác định chính xác được tất cả các đại lượng vật lí khác liên quan đến chuyển động của vật.

Đối với các hạt vi mô, vì không thể xác định đồng thời chính xác tọa độ và vận tốc chuyển động của vật nên về nguyên tắc không thể áp dụng phương pháp của cơ học cổ điển được mà phải dùng một phương pháp khác dưới dạng một hàm sóng phụ trợ.

Vì chuyển động của hạt vi mô cũng có tính chất sóng nên để mô tả chuyển động của chúng người ta cũng dùng phương pháp tương tự như phương pháp vật lý học của quá trình truyền sóng và thừa nhận tiên đề sau: Trạng thái chuyển động của hạt (hay hệ hạt) vi mô được mô tả bằng một hàm của tọa độ (q). Hàm này được gọi là hàm sóng, kí hiệu là ψ (q), trong đó q là kí hiệu tổng quát để chỉ tọa độ.

Bản thân hàm sóng $\psi(q)$ chỉ là hàm mô tả trạng thái của electron và nó không có ý nghĩa vật lí. Song bình phương mô đun của hàm sóng $|\psi(q)|^2$ biểu thị mật độ xác suất tìm thấy hạt vi mô nào đó trong không gian.

Xác suất tìm thấy hạt trong phần tử thể tích dV xung quanh một điểm nào đó trong không gian sẽ bằng $dW = |\psi(q)|^2 dV$ và đại lượng $|\psi(q)|^2 = dW/dV$ là mật độ xác suất hay mật độ electron (nếu hạt là electron).

Nếy lấy tích phân $|\psi(q)|^2$ trong toàn bộ không gian ta sẽ được xác suất tìm thấy hạt trong toàn bộ không gian. Theo lí thuyết xác suất ta có:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(q)|^2 dV = 1 \quad (3.5)$$

Đó là điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng. Hàm sóng thoả mãn điều kiện này gọi là hàm chuẩn hóa.

Như vậy, hệ thống khái niệm của cơ học lượng tử hoàn toàn khác với hệ thống khái niệm của cơ học cổ điển. Cơ học lượng tử cho biết xác suất tìm thấy hạt mà không nói về quĩ đạo của hạt, về tọa độ của nó và về tốc độ ở thời điểm này hay thời điểm khác. Những khái niệm như quĩ đạo, tọa độ và vận tốc trong cơ học lượng tử không có ý nghĩa. Tuy nhiên, trong cơ học lượng tử vẫn giữ nguyên ý nghĩa những khái niệm về các đại lượng: khối lượng, năng lượng và mômen động lượng của hạt.

III.3.5 Phương trình Schrodinger

Những qui luật chuyển động của các vi hạt trong cơ học lượng tử được biểu diễn bằng phương trình Schrodinger dưới dạng: (phương trình sóng Schrodinger ở trạng thái dừng).

$$\hat{H}\Psi \quad E\Psi \ ^{(*)} \tag{3.6}$$

ở đây

$$\hat{H}^{(**)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U$$

$$\nabla^{2(**)} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Trong đó: m: Khối lượng của hạt

U: Thế năng

E: Năng lượng toàn phần của hạt

$\hbar$: hằng số Planck rút gọn $\hbar = h/2\pi$

Ψ: Hàm sóng

x, y, z: tọa độ xác định vị trí của hạt

$\hat{H}$ Toán tử Hamilton

(*)Phương trình này được gọi là phương trình Schrodinger trạng thái dừng. Ở trạng thái này $\psi(q)$ chỉ phụ thuộc vào tọa độ.

(**)Toán tử là một phép tính toán học nào đó khi tác dụng lên một hàm để cho mô hàm mới. Ví dụ, cho $f = x^2$, khi lấy vi phân $\partial/\partial x$ ta có $\frac{\partial}{\partial x}x^2 = 2x$ vậy $\partial/\partial x$ là toán tử vi phân

∇^2 Toán tử Laplace

Khi thay giá trị $\hat{H}$ vào phương trình (3.6) và biến đổi ta có:

$$\nabla^2\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\Psi = 0 \qquad (3.7)$$

(3.6) và (3.7) đều là dạng của phương trình sóng Schrodinger.

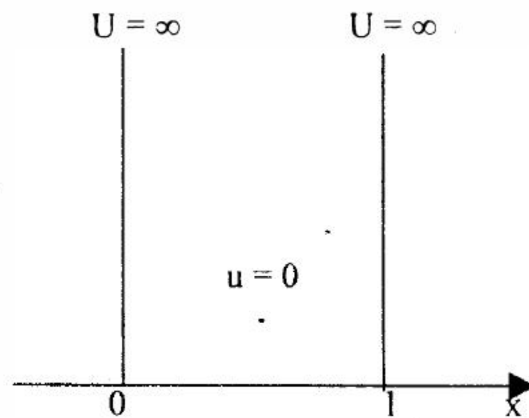
Phương trình Schrodinger trong cơ học lượng tử đóng vai trò như những định luật Newton trong cơ học cổ điển. Cũng như những định luật Newton, phương trình Schrodinger không thể "được suy ra" từ một nguyên lý nào khác mà được đưa vào cơ học lượng tử dưới dạng một tiên đề.

Mọi thông tin của hệ hạt vi mô thu được từ việc giải phương trình sóng Schrodinger, có nghĩa là tìm các giá trị của hàm $\Psi(q)$ và năng lượng tương ứng E.

III.3.6 Ứng dụng cơ lượng tử cho bài toán electron trong giếng thế.

Để thấy được sự phức tạp của việc ứng dụng cơ lượng tử vào một hệ vi mô cụ thể, ta xét sự chuyển động của electron trong giếng thế một chiều.

Để đơn giải ta giả thiết rằng có 1 electron chuyển động tự do theo một phương x (hình 3.7)



Hình 3.7 **Giếng thế 1 chiều**

Trong phạm vi 0 và l có U = 0; ngoài khu đó U = ∞. Hạt chuyển động trong giếng thế có thành vách đứng cũng có thể dùng để mô tả electron tự do trong kim loại hoặc electron không

định cư trong các phân tử liên hợp.

Xuất phát từ phương trình (3.7) áp dụng cho trường hợp U = 0 ta có:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi = 0 \tag{3.8}$$

Điều kiện biên của bài toán là:

$0 < x < l$ khi $x = 0$ thì $\Psi = 0$

$x = l$ $\quad \Psi = 0$

Nghĩa là xác suất tìm thấy hạt tại thành giếng bằng không. Phương trình (3.8) có dạng:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0 \quad \text{với } k \ \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{3.9}$$

Nghiệm của phương trình vi phân đơn giản (3.9) là:

$$\Psi(x) = A\cos kx + B\sin kx \tag{3.10}$$

Từ điều kiện biên $\Psi = 0$ khi $x = 0$ ta có $A = 0$

Vậy phương trình (3.10) có dạng $\Psi(x) = B\sin kx$ (3.11)

với $x = l$ thì $\Psi = 0$

Như vậy, ta thấy ngay $kl = n\pi$ hay

$$k = n\frac{\pi}{l} \tag{3.12}$$

Ở đây n nhận các giá trị 1, 2, 3...

Kết hợp (3.11) và (3.12) ta có:

$$\Psi(x) = B\sin n\frac{\pi}{l}x \tag{3.13}$$

Thay giá trị k vào biểu thức (3.12) dẫn tới giá trị E là:

$$E_n = n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2} = n^2\frac{h^2}{8ml^2} \tag{3.14}$$

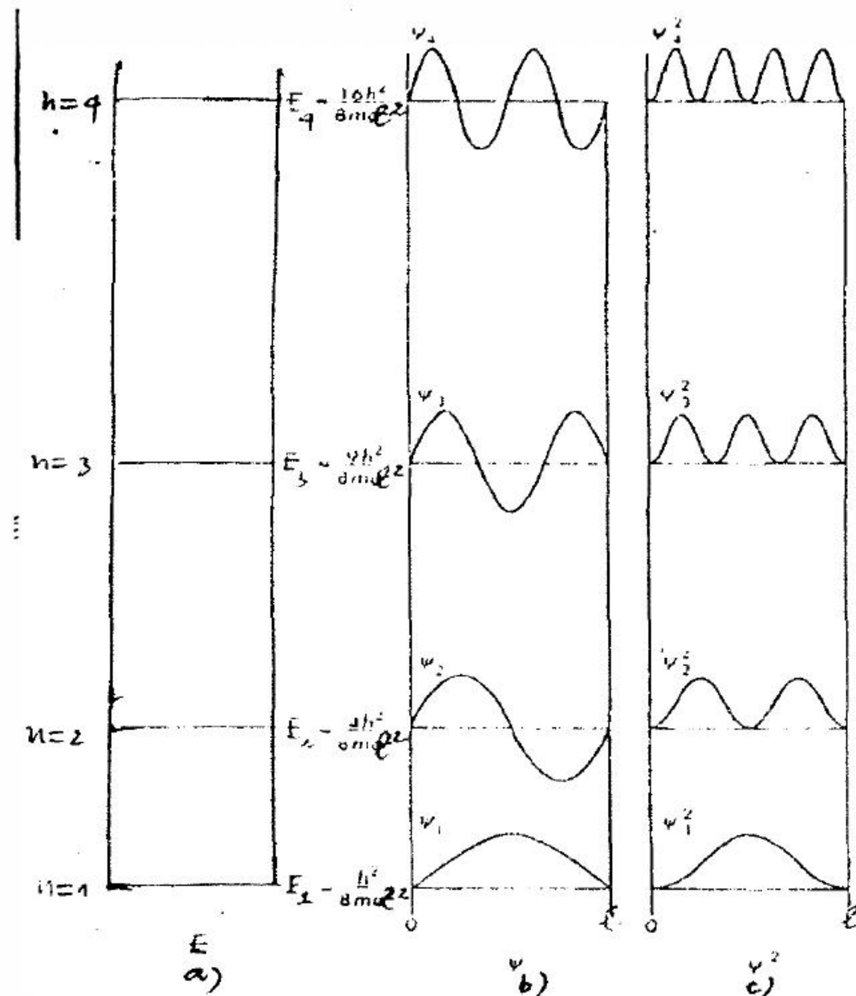
Để xác định hằng số B trong (3.13) ta sử dụng điều kiện chuẩn hóa cho Ψ (x)

$$\int_{0}^{l} \Psi^2 dx = 1 \quad \text{hay} \quad B^2 \int_{0}^{l} \mathrm{Sin}^2 \frac{n\pi}{l} x dx = 1$$

Bằng phép lấy tích phân thông thường ta có $B = \sqrt{\frac{2}{l}}$

Vậy:
$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \mathrm{Sin}\ n \frac{\pi}{l} x \qquad (3.15)$$

Các kết quả trên được biểu diễn trên hình 3.8



Hình 3.8 Các mức năng lượng bị lượng tử hóa (a). Sự phụ thuộc Ψ (b), Ψ^2(c) vào tọa độ của electron theo phương x ứng với 3 trạng thái đầu trong giếng thế

Biểu thức (3.14) chỉ rõ ứng với mỗi giá trị của n ta có một giá trị gián đoạn của E_n tương ứng. Các giá trị của E lập thành một phổ gián đoạn, nghĩa là năng lượng bị lượng tử hóa (hình 3.8a)

Biểu thức (3.15) cũng minh họa rõ là hàm Ψ(x) phụ thuộc vào số nguyên n = 1, 2, 3 ... số nguyên n xác định số nút trong giếng thế (hình 3.8b)

Cuối cùng $|\Psi|^2$ chỉ rõ khả năng bắt gặp electron trong giếng thế (hình 3.8c)

Bằng những phép tính hoàn toàn tương tự ta cũng có thể xác định được các giá trị E_n và $\Psi_n(x)$ đối với trường hợp electron chuyển động trong giếng thế 2 hoặc 3 chiều.

Với hộp thế 3 chiều, ta nhận được kết quả sau:

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= B_x \text{Sin } n_x \frac{\pi}{l_x} x \\ \Psi(y) &= B_y \text{Sin } n_y \frac{\pi}{l_y} y \\ \Psi(z) &= B_z \text{Sin } n_z \frac{\pi}{l_z} z \end{aligned} \tag{3.16}$$

Từ điều kiện ban đầu của bài toán, hàm sóng Ψ có dạng

$$\Psi(x, y, z) = \Psi_{(x)} \Psi_{(y)} \Psi_{(z)} \tag{3.17}$$

Năng lượng của hệ là:

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$E \ \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2}\right) \tag{3.18}$$

Rõ ràng, với giếng thế 3 chiều ta thấy xuất hiện 3 số lượng tử n_x, n_y, n_z. Các số lượng tử này tương đương như số bậc tự do, tức là số thành phần độc lập của chuyển động các electron.

Những điểm trọng yếu chương 3

1. Định luật Planck chỉ rõ tính gián đoạn (lượng tử hóa) của năng lượng ánh sáng: $E = h\nu$. Sự thừa nhận ánh sáng có tính chất hạt đã giải thích được hiệu ứng quang điện $\frac{mv^2}{2} = h(\nu - \nu_o)$

2. Tính 2 mặt sóng - hạt của ánh sáng được biểu diễn bằng hệ thức L.De Broglie: $\lambda = \frac{h}{mc}$; hạt nói chung $\lambda = \frac{h}{mv}$

3. Sự không đồng thời xác định tọa độ và xung lượng được thể hiện qua hệ thức bất định Heisenberg $\Delta x \,.\, \Delta p_x \geq h$

4. Phương trình Schrodinger ở trạng thái dừng $\hat{H}\Psi = E\Psi$ với $|\Psi|^2$ - chỉ mật độ xác suất có mặt của electron ở một điểm trong không gian.

Chương IV

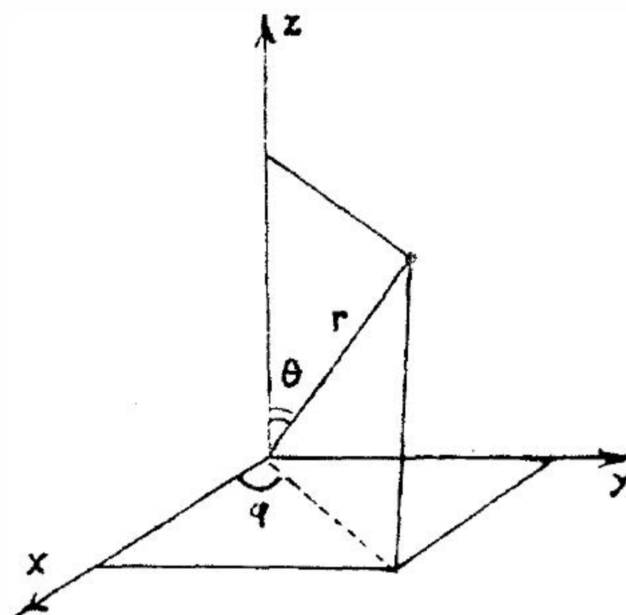
NGUYÊN TỬ HIDRÔ VÀ ION GIỐNG HIDRO

Bài toán về electron trong nguyên tử hidrô là sự áp dụng cơ học lượng tử đầu tiên vào hóa học. Người ta chọn hidrô là vì nguyên tử này đơn giản nhất (bài toán một electron). Các kết quả thu được từ việc giải bài toán này sẽ giúp ta hiểu được lí thuyết phức tạp về nguyên tử

IV.1 Bài toán nguyên tử hidrô

VI.1.1 Mô tả bài toán

Ta xét trường hợp electron chuyển động trong một trường trung bình đối xứng cầu xung quanh hạt nhân nguyên tử gọi là trường xuyên tâm, tức là trường có thế năng phụ thuộc vào khoảng cách r giữa electron và tâm hạt nhân nguyên tử.



Hình 4.1 Hệ tọa độ cầu

Thế năng giữa electron và proton trong nguyên tử hidro là:

$$U = -ke^2/r \quad (4.1)$$

e - giá trị điện tích

r - khoảng cách từ electron đến hạt nhân.

k - hệ số tỷ lệ

Đối với những ion giống hiđrô như He^+ ... với điện tích Ze thì $U = -kZe^2/r$.

Vì trường thế có đối xứng cầu nên việc tính toán sẽ thuận lợi hơn nếu vị trí hạt được xác định bằng hệ tọa độ cầu.

$$\nabla^2\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0 \quad (4.2)$$

Ở đây toán tử Laplace ∇^2 biểu diễn dưới dạng tọa độ cầu

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\Lambda$$

Với $$\Lambda = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2}\frac{\partial^2}{\theta\varphi^2}$$

Quan hệ giữa tọa độ cầu và tọa độ Descartes là:

$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi \quad (4.3)$$
$$z = r\cos\theta$$

Như thế đối với bài toán H, phương trình Schrodinger có dạng:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\Lambda\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\Psi = 0 \quad (4.4)$$

Phương trình (4.4) là phương trình vi phân đạo hàm riêng. Về nguyên tắc, ta có thể giải phương trình này để xác định các giá trị năng lượng E và hàm sóng Ψ (r, θ, φ). Song khi giải phải dùng các thuật toán phức tạp vì vậy ta chỉ thừa nhận các kết quả giải để xem xét ý nghĩa hóa học của bài toán đặt ra.

IV.1.2 Các kết quả chính

IV.1.2.1 Giản đồ năng lượng

a. Mức năng lượng

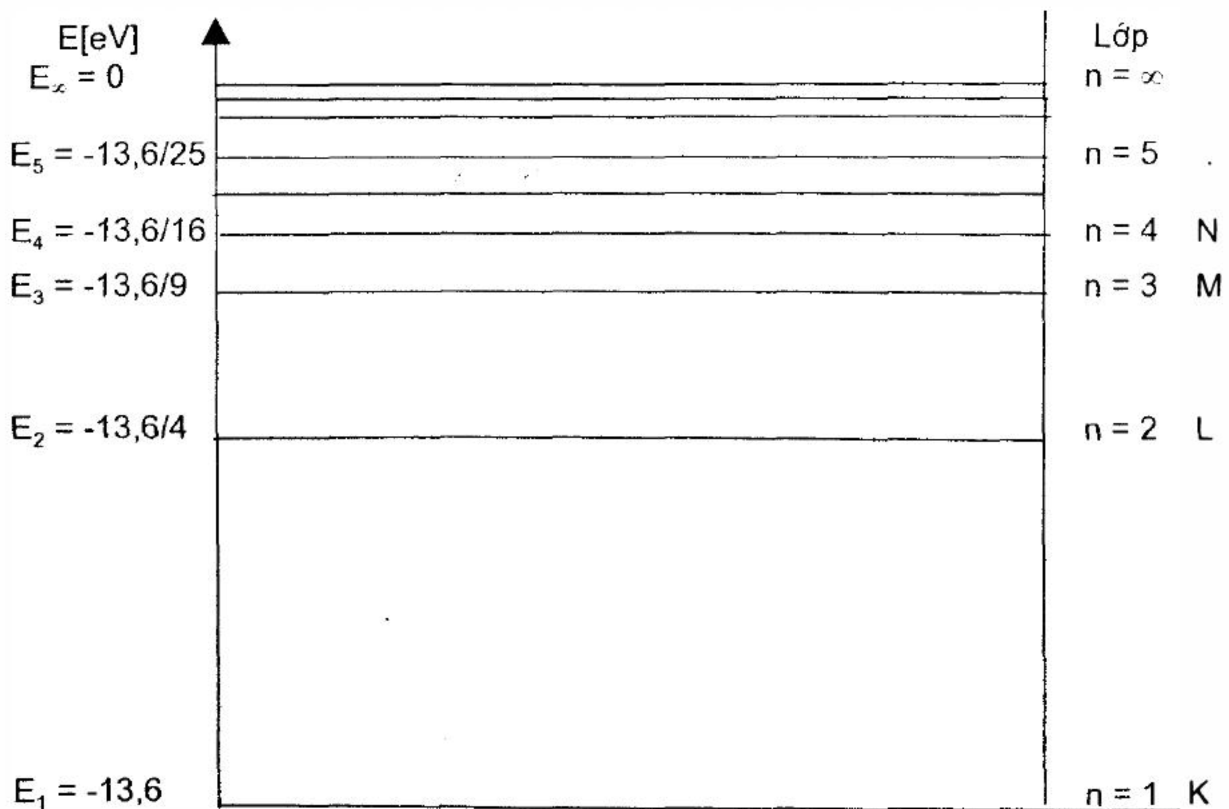
Kết quả giải phương trình (4.4) đã xác định được giá trị năng lượng E

$$E_n = -k^2 \frac{me^4}{2n^2\hbar^2} \quad (4.5)$$

Thay các giá trị tương ứng trong (4.5) ta có biểu thức

$$E_n = -\frac{1}{n^2}13{,}6[eV] \quad (4.6)$$

Ở biểu thức này E_n phụ thuộc vào số lượng tử chính n. Điều này có thể thấy rõ trên sơ đồ biểu diễn các mức năng lượng trong nguyên tử hidro



Hình 4.2 **Các mức năng lượng của nguyên tử hidro**

Từ các biểu thức thu được, ta thấy khi n càng lớn, electron có năng lượng càng cao và hiệu giữa hai mức năng lượng liên tiếp càng nhỏ, tức là các mức năng lượng càng xít lại gần nhau. Người ta thường dùng các kí hiệu bằng chữ K, L, M, N... để ký hiệu các mức năng lượng tương ứng với các số lượng tử chính tương ứng bằng 1, 2, 3, 4...

Từ sơ đồ 4.2 ta thấy rõ, năng lượng E nhận những giá trị gián đoạn. Nói cách khác E bị lượng tử hóa.

b. Phổ phát xạ của nguyên tử hidro

Từ lý thuyết về quang phổ ta biết rằng khi electron bị kích thích nó sẽ chuyển lên mức năng lượng cao (E_c). Thời gian lưu lại của electron trên mức năng lượng này khoảng 10^{-8}s rồi nó quay trở lại trạng thái ứng với mức năng lượng thấp (E_t) bền vững hơn.

Khi electron chuyển từ mức E_c về E_t ta có thể viết

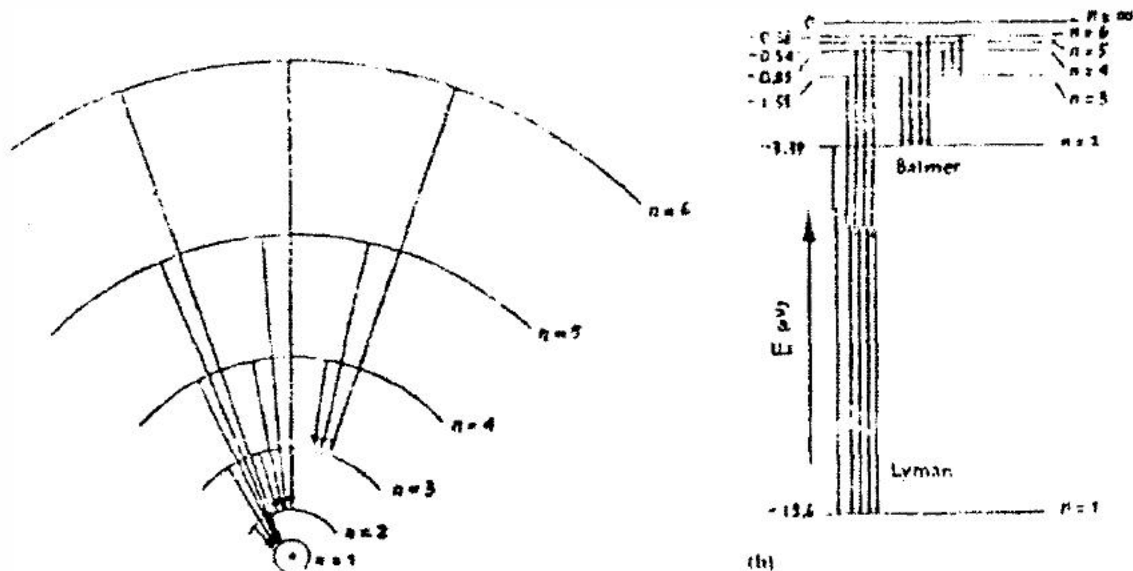
$$\Delta E = E_c - E_t = h\nu = \frac{h}{\lambda}c = hc\frac{1}{\lambda} = hc\widetilde{\nu}$$

hay $$hc\widetilde{\nu} = \frac{me^4}{2\hbar^2 n_c^2}k^2 + \frac{me^4}{2\hbar^2 n_t^2}k^2 = \frac{me^4}{2\hbar^2}k^2\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right)$$

cuối cùng

$$\widetilde{\nu} = \frac{me^4}{2hc.\hbar^2}k^2\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) \quad (4.7)$$

trong đó R_H = 109737,35 cm^{-1} và được gọi là hằng số Rydberg. Theo (4.7), ứng với mỗi bước nhẩy của electron từ $E_c \rightarrow E_t$, nguyên tử phát ra một bức xạ đơn sắc có số sóng $\widetilde{\nu}$.



Hình 4.3 **Nguyên tử H và các dãy phổ quan trọng của nó**

Các dãy phổ quan trọng nhất được biểu diễn trên hình 4.3

Tập hợp các vạch phổ ứng với các bước chuyển của electron từ $n_c \geq 2$ về $n_t = 1$ làm thành dãy Lyman nằm trong vùng tử ngoại (UV)

Đối với dãy Balmer bước sóng λ nằm trong vùng trông thấy (Vis) tương ứng với $n_c \geq 3$ và $n_t = 2$

Khi electron chuyển từ $n_c \geq 4$ về $n_t = 3$ ta thu được dãy Paschen với λ nằm trong vùng hồng ngoại (IR):

Một cách tương tự ta cũng có các dãy Brackett với $n_c \geq 5$ và $n_t = 4$. Dãy Pfund với $n_c \geq 6$ và $n_t = 5$

Những vạch phổ đầu tiên và cuối cùng trong các dãy phổ, chẳng hạn đối với dãy phổ Lyman, $n_c = 2 \rightarrow n_t = 1$ và $n_c = \infty \rightarrow n_t = 1$ được gọi là các vạch giới hạn.

c. Những ion giống hidro

Những ion chỉ có 1 electron như He^{+} (Z = 2) hay Li^{2+} (Z=3) ... được gọi là những ion giống hidro

Trong trường hợp này năng lượng được tính theo biểu thức sau:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} 13{,}6 \text{ [eV]} \qquad (4.8)$$

Số sóng của vạch phổ cũng phải bổ chính giá trị Z^2 vào công thức tính $\tilde{v}$

$$\tilde{v} = R_H\ Z^2 \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right) \qquad (4.9)$$

IV.1.2.2 Hàm sóng

a. Hàm sóng mô tả trạng thái của electron trong nguyên tử có dạng:

$$\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r).Y_{l,m_l}(\theta,\varphi) \qquad (4.10)$$

Trong đó $R_{n,l}(r)$ là hàm bán kính và $Y_{l,\ ml}(\theta,\varphi)$ là hàm góc. Ta nhận thấy khi giải phương trình (4.4) đã dẫn tới xuất hiện 3 số lượng tử n, l, m_l.

Đại lượng $|R_{n,l}(r)|^2\ dV$ là xác suất tìm thấy electron ở một khoảng cách r nào đó đến hạt nhân nguyên tử. Phần phụ thuộc bán kính đặc trưng bởi 2 số lượng tử: số lượng tử chính n và số lượng tử phụ l.

Giá trị của l được giới hạn bởi giá trị cho trước của số lượng tử chính n theo qui tắc sau: Với mỗi giá trị cho trước của n, số lượng tử phụ l có thể nhận một số các giá trị nằm trong khoảng 0, 1, 2, ..., n-1.

Ví dụ: n = 1 thì $l = 0$

n = 2 thì $l = 0,1$

n = 3 thì $l = 0,1,2$

n = n thì $l = 0,1,2,...,n-1$

Số lượng tử phụ l xác định mômen động lượng của electron theo biểu thức

$$M = \sqrt{l(l+l)}\,\hbar \qquad (4.11)$$

Ví dụ: $l = 0$ sẽ có M = 0

$l = 1$ sẽ có $M = \sqrt{2}\hbar$

Phần phụ thuộc góc Y_l, $m_l(\theta,\varphi)$ đặc trưng bởi các số lượng tử l và m_l.

Số lượng tử m_l gọi là số lượng tử từ, xác định những giá trị có thể của hình chiếu mômen động lượng của electron lên hướng của điện trường hay từ trường (hướng z)

Giá trị của m_l bị giới hạn bởi giá trị của số lượng tử l cho trước theo qui tắc sau: m_l chỉ có thể nhận những l trong giá trị nằm trong khoảng -1, -1+1, ... -1, 0, +1 ... 1-1, 1

Ví dụ l = 0 thì $m_l = 0$

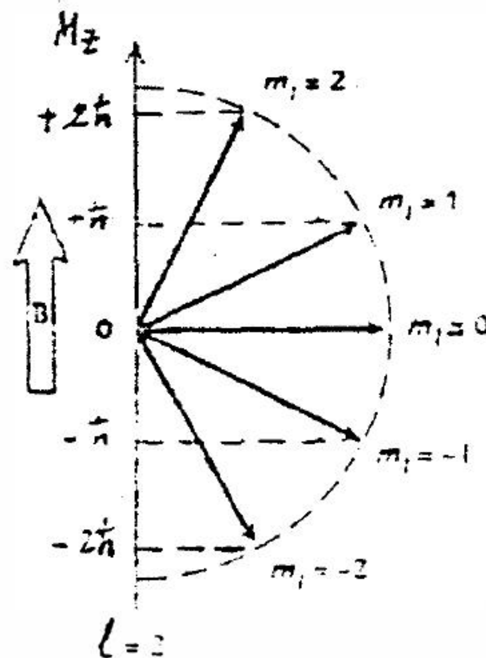
$l = 1$ thì $m_l = -1, 0, 1$

$l = 2$ thì $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ v.v...

Giá trị hình chiếu của mômen động lượng được tính theo biểu thức

$$M_Z = m_{l_{(z)}}\hbar \qquad (4.12)$$

Ta xét trường hợp $l = 2$ có nghĩa là M_l có 5 giá trị M_l: -2, -1, 0, +1, +2 và được biểu diễn trên hình 4.4.



Hình 4.4 **Hình chiếu mômen động lượng M_z ứng với l = 2**

Theo (4.11) giá trị M là:

$$M = \sqrt{2(2+l)}\,\hbar = \sqrt{6}\,\hbar$$

Theo (4.12) ta xác định được 5 giá trị khác nhau của $\mathbf{M_z}$ được định hướng theo trục z (xem hình 4.4)

$$M_z = -2\hbar, -\hbar, 0, +\hbar, +2\hbar$$

b. Orbital nguyên tử (AO-atomic orbitals)

Sự khám phá ra bản chất sóng trong chuyển động của các vi hạt đã dẫn đến một kết quả tất yếu là phủ nhận khái niệm quĩ đạo mà thay vào đó bằng một hàm sóng $\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi)$ để mô tả trạng thái chuyển động của vi hạt vì thế có thể nói trạng thái chuyển động trong không gian của vi hạt được đặc trưng bằng 3 số lượng tử n, l, m_l. Hàm Ψ_{n,l,m_l} được gọi là orbital nguyên tử (AO)

Orbital nguyên tử là một hàm sóng mô tả trạng thái chuyển động của một electron (vi hạt) trong không gian xung quanh hạt nhân nguyên tử.

Đối với nguyên tử hidro, tùy thuộc vào số lượng tử l, các AO có dạng khác nhau, được kí hiệu như sau:

l =	0	1	2	3	4...
AO:	s	p	d	f	g...

Cơ học lượng tử không những cho phép xác định được giá trị năng lượng E mà còn xác định được biểu thức toán học các AO, Ψ_{n,l,m_l}. Trong bảng dưới đây ghi lại một số biểu thức toán học của các AO trong không gian (xem bảng 4.1)

Bảng 4.1 **Một số orbital nguyên tử của nguyên tử hidro**

$n\ l\ m_\ell$	$\psi_{n\ell m_\ell}$	Hàm bán kính $R(r)$	Hàm góc $Y(\theta\varphi)$	E(eV)
1 0 0	1s	$2a_o^{-3/2}e^{-r/a_o}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	-13,6
2 0 0	2s	$\frac{1}{\sqrt{2}}(a_o)^{-3/2}(1-\frac{r}{2a_o})e^{-r/2a_o}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	-3,4
2 1 0	$2p_z$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(a_o)^{-5/2}r.e^{-r/2a_o}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta$	-3,4
2 1 1	$2p_x$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(a_o)^{-5/2}r.e^{-r/2a_o}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\varphi$	-3,4
2 1 -1	$2p_y$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(a_o)^{-5/2}r.e^{-r/2a_o}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\sin\varphi$	-3,4
3 0 0	3s	$\frac{2}{9\sqrt{3}}(a_o)^{-3/2}(3-2\frac{r}{a_o}+\frac{2r^2}{9a_o^2})e^{-r/3a_o}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	-1,5
3 1 0	$3p_z$	$\frac{4}{27\sqrt{6}}(a_o)^{-5/2}r(2-\frac{r}{3a_o})e^{-r/3a_o}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta$	-1,5
3 1 +1	$3p_x$	$\frac{4}{27\sqrt{6}}(a_o)^{-5/2}r(2-\frac{r}{3a_o})e^{-r/3a_o}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\varphi$	-1,5
3 1 -1	$3p_y$	$\frac{4}{27\sqrt{6}}(a_o)^{-5/2}r(2-\frac{r}{3a_o})e^{-r/3a_o}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\sin\varphi$	-1,5
3 2 0	$3d_{z^2}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}}(a_o)^{-7/2}r^2e^{-r/3a_o}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	-1,5
3 2 +1	$3d_{xz}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}}(a_o)^{-7/2}r^2e^{-r/3a_o}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin2\theta\cos\varphi$	-1,5
3 2 -1	$3d_{yz}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}}(a_o)^{-7/2}r^2e^{-r/3a_o}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin2\theta\sin\varphi$	-1,5
3 2 +2	$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}}(a_o)^{-7/2}r^2e^{-r/3a_o}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin^2\theta\cos2\varphi$	-1,5
3 2 -2	$3d_{xy}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}}(a_o)^{-7/2}r^2e^{-r/3a_o}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin^2\theta\sin2\varphi$	-1,5

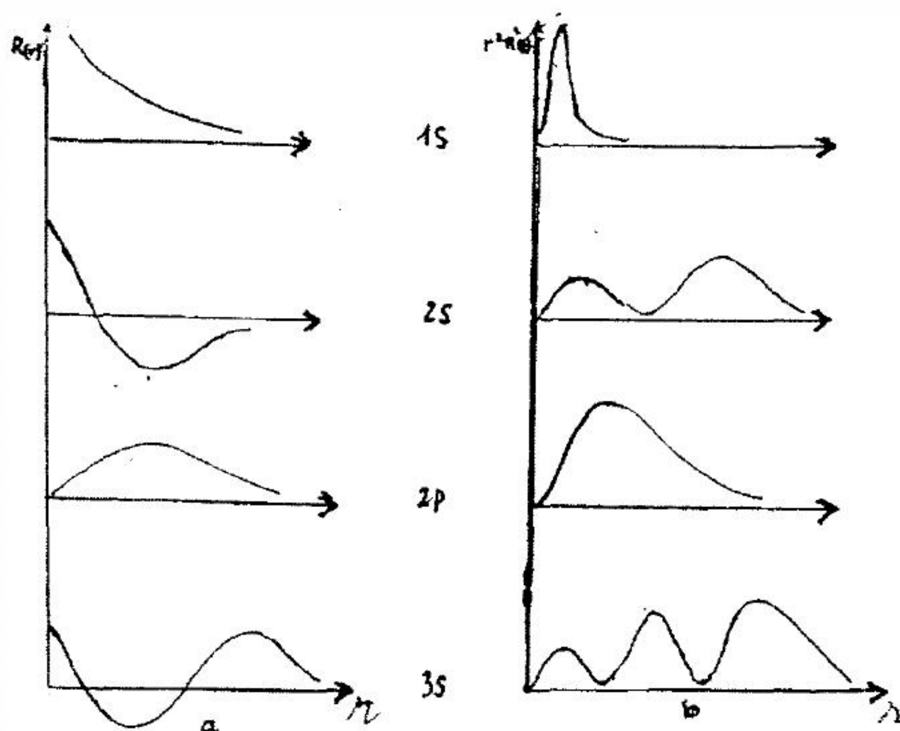
$$a_o = \frac{\hbar}{me^2} = 0{,}53\,\mathring{A}$$

c. Mây electron

$|\Psi_{n,l,m_l}|^2$ tại một điểm có tọa độ x, y, z biểu thị mật độ xác suất tìm thấy electron tại điểm đó. Tuy nhiên xác suất tìm thấy nó ở những không gian khác nhau là không như nhau. Như vậy, nếu giả sử ta có thể quan sát được electron trong nguyên tử thì ta sẽ thấy rằng nó có mặt nhiều hơn ở một số chỗ này và ít hơn ở một số chỗ khác. Nếu vẽ những mặt giới hạn bao lấy khu vực không gian mà electron thường xuyên có mặt (chẳng hạn 90% thời gian electron có mặt tại đó) thì ta sẽ được "đám mây" electron có hình dáng xác định (xem hình 4.6).

Đối với nguyên tử một electron, hàm sóng orbital có thể xác định chính xác dưới dạng những biểu thức giải tích. Khi đó mỗi hàm sóng orbital là tích của phần xuyên tâm R(r) và phần góc Y(θ,φ).

Phần xuyên tâm R(r) chỉ phụ thuộc vào khoảng cách r tới tâm hạt nhân. Biểu thức $|R(r)|^2r^2$ cho biết sự phân bố xác suất theo bán kính và được gọi: hàm phân bố xác suất theo bán kính (xem hình 4.5)



Hình 4.5 **Hàm bán kính (a) và hàm phân bố xác suất (b) theo bán kính r**

Phần góc chỉ phụ thuộc vào phương được xác định bởi các thành phần θ,φ trong tọa độ cầu.

Với n = 1, l = 0, m_l = 0 ta có AO Ψ_{100} thường gọi là orbital 1s. Mây electron có dạng đối xứng cầu.

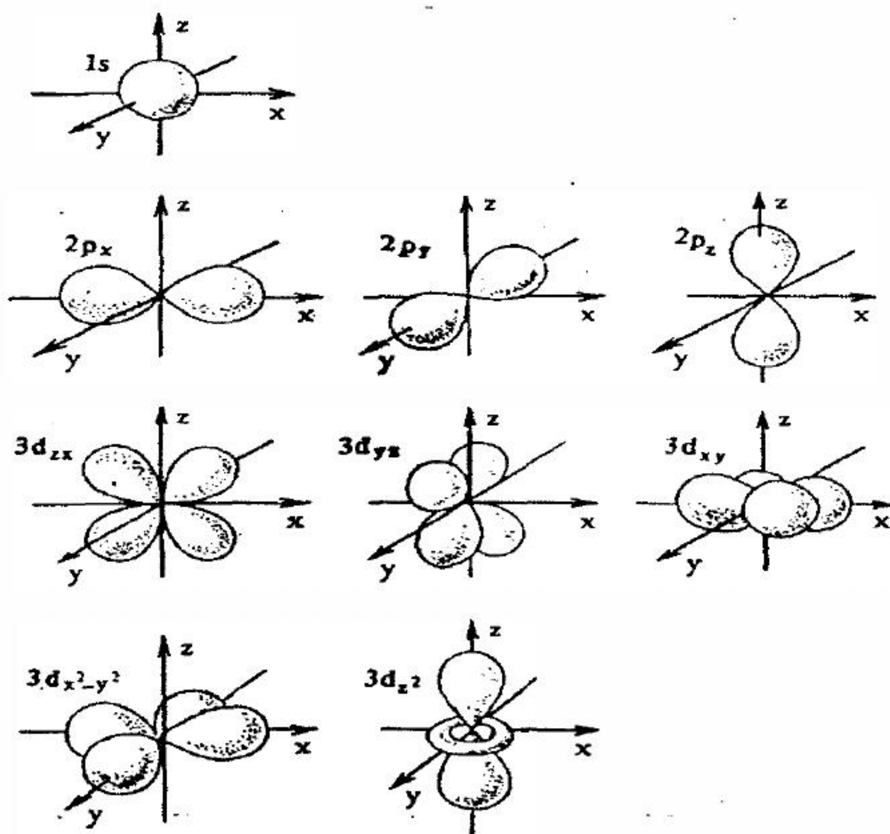
Với n = 2, thì l có thể lấy giá trị 0 hay 1. Khi l = 0, m_l = 0 ta có Ψ_{200} được gọi là AO-2s, mây 2s cũng có đối xứng cầu. Khi l = 1 thì m_l có thể có 3 giá trị -1, 0, +1 nên ta có 3 hàm sóng $\Psi_{2.1.1}$; $\Psi_{2.1.-1}$; $\Psi_{2.1.0}$ gọi là các AO $2p_x$; $2p_y$; $2p_z$. Mây của 3 orbital này có dạng như hình số 8 tròn xoay hướng theo dọc các trục x, y, z.

Với n = 3 ta có các trường hợp sau:

Khi l = 0 có AO-3s mây electron vẫn là đối xứng cầu.

Khi l = 1 có 3 AO: $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ với mây electron có dạng hình số 8 tròn xoay hướng theo 3 trục x, y, z.

Khi l = 2 có 5 AO: $3d_{z^2}$; $3d_{x^2-y^2}$; $3d_{xy}$; $3d_{yz}$; $3d_{xz}$ (xem hình 4.6)



Hình 4.6 **Hình dạng của 1 số các AO -s, p, d**

IV.2 Spin và hàm sóng toàn phần

Như ta đã thấy việc giải phương trình sóng Schrodinger cho nguyên tử hidrô đã xuất hiện 3 số lượng tử n, *l*, m. Tuy nhiên, ngay trước khi xuất hiện cơ học lượng tử, người ta cũng phát hiện tập hợp 3 số lượng tử đó chưa xác định đầy đủ trạng thái của electron trong nguyên tử.

VI.2.1 Spin

Năm 1928 Dirac, dựa vào thuyết tương đối của Einstein tương đối hóa cơ học lượng tử đã giải thích được sự tồn tại của spin từ việc giải phương trình Schrodinger. Để dễ hình dung người ta thường dùng hình ảnh đơn giản hóa bằng cách nói electron quay chung quanh trục riêng của nó. Thực ra sự tự quay của electron là điều không thể có.

Kết quả giải phương trình sóng trong trường hợp này đã xác định được momen động lượng spin có giá trị:

$$M_s = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar \text{ với } s = \frac{1}{2} \qquad (4.13)$$

Giá trị của hình chiếu mômen động lượng spin trên một trục xác định, chẳng hạn trục z, là:

$$M_{s(z)} = m_s\hbar \text{ với } m_s = \pm s = \pm\frac{1}{2} \qquad (4.14)$$

Do m_s chỉ nhận 2 giá trị nên mômen động lượng spin của electron chỉ có hai giá trị, nghĩa là có hai khả năng định hướng trong không gian.

Từ các mômen động lượng orbital và spin của electron dẫn đến khái niệm mômen động lượng toàn phần M_t. Giá trị này được xem như tổng của mômen động lượng orbital và mômen động lượng spin:

$$M_t = \sqrt{j(j+1)}\hbar \qquad (4.15)$$

ở đây $j = l \pm s$ gọi là số lượng tử nội

Khi $j = l + s$ nghĩa là mômen động lượng orbital và mômen **động lượng** spin song song với nhau

Còn $j = l - s$, lúc đó 2 mômen này đối song với nhau.

Giá trị năng lượng thu được theo Dirac là:

$$E_{n,j} = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right)\right] \qquad (4.16)$$

ở đây $\alpha = \frac{e^2}{c\hbar} \approx \frac{1}{137}$ là hằng số cấu trúc tế vi.

Sự xuất hiện của số lượng tử j còn chỉ rõ các mức năng **lượng phụ** thuộc đồng thời vào cả số lượng tử chính n lẫn số **lượng tử** j. Điều này giải thích vì sao trong mỗi vạch phổ của **hidrô có** một số vạch nằm xít vào nhau.

IV2.2 Orbital toàn phần

Sự chuyển động của spin có mômen động lượng spin và giá **trị hình** chiếu của nó trên một trục (trục z) được định hướng với **hai giá trị** $a = \pm 1/2$.

Như vậy, trạng thái của electron ngoài 3 số lượng tử đã nói **còn được** đặc trưng bằng số lượng tử thứ 4, số lượng tử spin. **Hàm sóng** Ψ_{n,l,m_l}, m_s được đặc trưng bằng 4 số lượng tử gọi là **hàm toàn phần** hay orbital toàn phần.

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\theta,\varphi,\sigma) = \Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi).\chi_{m_s}(\sigma) \qquad (4.17)$$

Như vậy hàm toàn phần Ψ là tích của hàm không gian $\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi)$ và hàm spin $\chi_{m_s}(\sigma)$

Do m_s có hai giá trị: $+\frac{1}{2}$ ký hiệu là α và $-\frac{1}{2}$ ký hiệu β, nên ứng với một hàm không gian $\Psi n,l,m_l$ ta có hai hàm toàn phần

$$\Psi_{n,l,m_l} \text{ gồm } \begin{vmatrix} \Psi_{n,l,m_l,\frac{1}{2}} = \Psi_{n,l,m_l\alpha} \\ \Psi_{n,l,m_l,\frac{1}{2}} = \Psi_{n,l,m_l\beta} \end{vmatrix} \quad (4.18)$$

Tóm lại trạng thái của một electron trong nguyên tử được đặc trưng bằng bốn đại lượng vật lý là: năng lượng, độ lớn của mômen động lượng orbital, hình chiếu của mômen động lượng orbital và hình chiếu của mômen động lượng spin. Trị số của 4 đại lượng vật lý này lại được xác định bởi trị số của 4 số lượng tử n, l, m_l, m_s. Vì vậy nếu ta biết được giá trị của 4 số lượng tử thì ta hoàn toàn xác định được trạng thái của eletron trong nguyên tử. Để tiện theo dõi, các giá trị trên đây được tóm tắt trong một bảng dưới đây (xem bảng 4.2)

Bảng 4.2 **Các đại lượng tính được trong bài toán nguyên tử hidrô**

Đại lượng	Biểu thức toán	Giá trị các số lượng tử
Năng lượng	$E = -mZ^2e^4/2\hbar^2.1/n^2$	n: 1, 2, 3 ... n
Momen động lượng orbital	$\lvert M_l \rvert = \sqrt{l(l+1)}\hbar$	l: 0, 1, 2, ... n-1
Momen động lượng hình chiếu orbital	$M_{m_l} = m_l\hbar$	$m_l: \pm 0 \pm 1 \ldots \pm l$
Momen động lượng hình chiếu spin	$M_{m_s} = m_s\hbar$	$m_s: \pm 1/2$

Những điểm trọng yếu chương 4

Sự áp dụng cơ học lượng tử cho nguyên tử hidrô (hệ 1 electron) đã dẫn tới:

1. $E = -13,6\,\frac{1}{n^2}\,(eV)$; với các ion giống H: $E = -13,6\,\frac{Z^2}{n^2}\,(eV)$

$$\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right)$$ với các ion giống H:

$$\tilde{\nu} = R_H Z^2\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right)$$

2. $\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)\,.\,Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$

3. AO - hàm sóng Ψ. Các dạng AO hay gặp:

AO - s có dạng hình cầu

AO - p có dạng hình số 8 tròn xoay

AO - d có dạng hình hoa thị 4 cánh

4. Bốn số lượng tử (n,l,m_l,m_s) đặc trưng hoàn toàn cho trạng thái của nguyên tử bằng một hàm toàn phần $\Psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\theta,\varphi,\sigma) = R_{n,l}(r)\,.\,Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)\cdot\chi_{m_s}(\sigma)$

Chương V

NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

V.1. Mở đầu

Nguyên tử hidro và các nguyên tử giống hidro chỉ có một electron duy nhất chuyển động trong trường lực hạt nhân. Trong trường hợp này ta có thể tìm được các giá trị hàm $\Psi(q)$ và E một cách chính xác. Song đối với nguyên tử nhiều electron người ta không thể xác định chính xác được hai đại lượng quan trọng nói trên, vì rằng ở đây electron không chỉ phụ thuộc vào khoảng cách của nó tới hạt nhân mà còn phụ thuộc vào khoảng cách của nó đến các electron khác. Để khắc phục điều này đối với nguyên tử nhiều electron, người ta dùng phương pháp gần đúng với giả thiết là mỗi electron chuyển động độc lập với các electron khác trong một trường trung bình đối xứng cầu tạo bởi hạt nhân nguyên tử và các electron khác.

Như vây, trong nguyên tử nhiều electron, trạng thái của mỗi electron được xác định bởi giá trị của 4 số lượng tử n, l, m_l, m_s, nhưng khác với nguyên tử 1 electron là ở đây năng lượng phụ thuộc vào 2 số lượng tử. Nói cách khác, trong sự gần đúng, người ta thừa nhận tất cả các trạng thái được đặc trưng bằng những số lượng tử m_l, m_s khác nhau, nhưng nếu cùng chung các số lượng tử n và l như nhau đều có giá trị năng lượng như nhau. Với sự thừa nhận mô hình các hạt độc lập ta có thể có những trạng thái đơn electron $\Psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\theta,\varphi,\sigma)$ được đặc trưng bằng 4 số lượng tử và mức năng lượng $E_{n,l}$ (xem bảng 5.1).

Bảng 5.1 **Số lượng tử của electron trong nguyên tử**

Kí hiệu	Tên	Giá trị được phép	Các đặc trưng
n	chính	1,2,3, ...n	Kích thước,năng lượng AO
l	phụ	0,1,2,... n-1	Dạng AO
m_l	từ	-l;-l+1 ...l-1;+l	Hình chiếu AO
m_s	spin	-1/2; +1/2	Spin electron

Do không thể giải chính xác phương trình Schrodinger đối với trường hợp nguyên tử nhiều electron người ta phải xây dựng một phương pháp gần đúng dựa trên mô hình về các hạt độc lập.

V.2 Mô hình các hạt độc lập

Để xây dựng mô hình các hạt độc lập, trong cơ học lượng tử, người ta thừa nhận một nguyên lý khá quan trọng. Đó là nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại.

Một cách hiển nhiên, các vật thể vĩ mô chuyển động theo một quỹ đạo xác định; nghĩa là ta có thể phân biệt một cách chính xác ở từng thời điểm vị trí của từng hạt. Ngược lại, đối với các hạt vi mô, ta không thể theo dõi sự chuyển động của chúng, hay chuyển động của các hạt vi mô không theo một quỹ đạo xác định. Từ đặc tính này người ta nói các hạt vi mô tuân theo nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại. ví dụ đối với hệ vi mô gồm 2 hạt. theo cơ học lượng tử ta viết $|\Psi(q_1,q_2)|^2$ chỉ mật độ xác suất tìm thấy một electron tại tọa độ q_1 và 1 electron khác ở tọa độ q_2. Theo nguyên lý trên, ta cũng có thể viết $|\Psi(q_2,q_1)|^2$ khi hoán vị 2 electron cho nhau. Điều đó có nghĩa

$$|\Psi(q_1,q_2)|^2 = |\Psi(q_2,q_1)|^2 \qquad (5.1)$$

hay $\Psi(q_1, q_2) = \pm\Psi(q_2, q_1)$

Đối với hệ có N electron ta viết

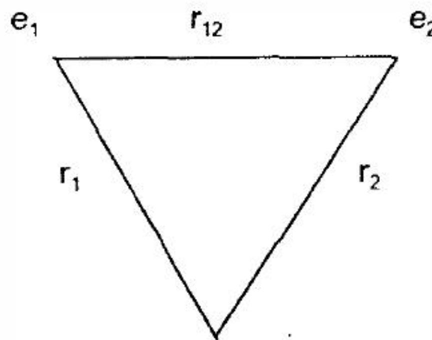
$\Psi(q_1, q_2, \ldots q_i \ldots q_j) = \pm\Psi(q_1, q_2 \ldots q_j \ldots q_i \ldots q_N)$

Nếu lấy dấu + ta có hàm đối xứng

Ngược lại nếu dấu - ta có hàm phản xứng

Trong cơ học lượng tử, lý thuyết và thực nghiệm đã chứng minh được rằng hàm sóng toàn phần mô tả hệ nhiều electron phải là hàm phản đối xứng.

Để dễ hình dung về mô hình các hạt độc lập, ta xét trường hợp đơn giản đối với nguyên tử He có 2 electron (xem hình 5.1).



Hình 5.1 **Nguyên tử He**

Theo mô hình này ta thừa nhận trong nguyên tử, mỗi electron chuyển động độc lập với các electron khác trong một trường trung bình hóa có đối xứng cầu tạo ra bởi hạt nhân và các electron còn lại.

Trong trường hợp này, phương trình Schrodiger có dạng:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}\right)\Psi = E\Psi \qquad (5.2)$$

Như vậy, theo mô hình độc lập, ta có

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_1}\right)\phi_1 = E_1\,\phi_1 \text{ mô tả cho electron 1} \quad (5.3)$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_2}\right)\phi_2 = E_2\,\phi_2 \text{ mô tả cho electron 2} \quad (5.4)$$

Ta suy ra trường hợp hệ có N electron

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + U_i\right)\phi_i = E_i\,\phi_i \quad (5.5)$$

Như vậy với hệ N electron ta sẽ có N phương trình kiểu hidrô. Từ các phương trình độc lập ta sẽ giải và thu được các giá trị tương ứng:

Năng lượng toàn bộ của hệ là:

$$E_n = E_1 + E_2 + \ldots E_N \quad (5.6)$$

Hàm sóng chung mô tả trạng thái cho toàn lớp vỏ sẽ bằng tích các hàm đơn electron trong hệ.

Để phù hợp với điều kiện chuẩn hóa và phản xứng của các hàm, thường người ra viết hàm chung dưới dạng định thức

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \phi_1(1)\phi_1(2)\ldots\phi_1(N) \\ \phi_2(1)\phi_2(2)\ldots\phi_2(N) \\ . \\ . \\ . \\ \phi_N(1)\phi_N(2)\ldots\phi_N(N) \end{vmatrix}$$

V.3 Cấu hình electron của nguyên tử nhiều electron

Bằng phương pháp gần đúng dựa trên mô hình các hạt độc lập người ta đã xác định được các giá trị năng lượng và hàm sóng ... Các hàm sóng đơn electron trong nguyên tử cũng được

gọi là orbital nguyên tử (AO). Để biểu diễn các AO này, đối với nguyên tử nhiều electron người ta dùng khái niệm cấu hình electron. Cấu hình electron được xem như sự phân bố các electron trên các phân lớp năng lượng khác nhau.

V.3.1 Khái niệm về lớp, phân lớp và ô lượng tử

Trong nguyên tử có nhiều electron người ta đưa ra các khái niệm như sau:

a. Lớp electron: Những electron có cùng số lượng tử chính hợp thành một lớp được kí hiệu như sau.

n:	1	2	3	4	5	6 ...
Tên lớp:	K	L	M	N	O	P ...

b. Phân lớp electron: Trong một lớp, các electron lại được xếp thành các phân lớp ứng với các số lượng tử l

l	0	1	2	3 ...
Tên phân lớp:	s	p	d	f ...

Để chỉ một phân lớp thuộc lớp nào đó người ta dùng kí hiệu nl; chẳng hạn ns, np, nd ... trong đó n là số lượng tử chính chỉ lớp.

Ví dụ:	Lớp K: n = 1;	l = 0 có phân lớp 1s
	Lớp L: n = 2;	l = 0 có phân lớp 2s
		l = 1 có phân lớp 2p
	Lớp M: n = 3	l = 0 có phân lớp 3s
		l = 1 có phân lớp 3p
		l = 2 có phân lớp 3d v.v...

Nghĩa là một lớp có số lượng tử chính bằng n thì có n phân lớp.

c. Orbital hay ô lượng tử

Các electron trong cùng một phân lớp có cùng giá trị của hai số lượng tử n,l nhưng có thể khác nhau ở giá trị của số lượng tử m_l.

Những electron trong một nguyên tử (có cùng n và l) mà lại có giá trị số lượng tử m_l như nhau được xếp vào một ô vuông được gọi là ô lượng tử (□) hay thuộc cùng một orbital.

Trong mỗi phân lớp ứng với số lượng tử l xác định có (2l + 1) ô lượng tử orbital.

Ví dụ: Phân lớp s: ($l = 0$; $m_l = 0$) có 1 ô lượng tử

Phân lớp p: ($l = 1$; $m_l = -1$

$m_l = 0$

$m_l = +1$) có 3 ô lượng tử

Phân lớp d: ($l = 2$; $m_l = 0$

$m_l = \pm1$

$m_l = \pm 2$) có 5 ô lượng tử

v.v...

V.3.2 Cách biểu diễn cấu trúc vỏ electron của nguyên tử

Thông thường người ta biểu diễn cấu trúc vỏ electron bằng hai cách.

A. Cách I. Dùng kí hiệu nl^x ở đây x chỉ số electron trên mỗi phân lớp.

Ví dụ: $1s^2$ chỉ $n = 1$, $l = 0$ và có 2 electron thuộc phân lớp s

$2p^4$ chỉ $n = 2$, $l = 1$ số electron có trên phân lớp p là 4 v.v...

B. Cách II. Dùng 1 ô vuông, trong ô vuông này mỗi electron được biểu diễn bằng một mũi tên ↑. Hai electron có giá trị của số lượng tử m_s ngược nhau được biểu diễn bằng hai mũi tên ngược chiều nhau ↓↑

Ví dụ $n = 1$, $l = 0$ có ↑ H.

$n = 1$, $l = 0$ có ↓↑ He

V.3.3 Qui luật phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron

Trong nguyên tử nhiều electron, trạng thái của mỗi electron được đặc trưng bằng tập hợp 4 số lượng tử n, l, m_l, m_s. Các electron được xếp vào lớp nào, phân lớp nào, ô lượng tử nào ở trạng thái cơ bản phải tuân theo các nguyên lý và qui tắc sau đây:

A. Nguyên lý Pauli

Trong một nguyên tử không thể có hai electron (hay nhiều) mà trạng thái của nó cùng được đặc trưng bằng 4 số lượng tử như nhau.

Theo nguyên lí này, trong một nguyên tử, nếu 2 electron đã có cùng ba số lượng tử n,l, m_l giống nhau thì số lượng tử thứ 4 phải khác nhau, cụ thể là $m_s = +1/2$ cho một electron, còn electron kia phải nhận giá trị $m_s = -1/2$.

Từ nguyên lí Pauli người ta rút ra các hệ quả sau:

a. Số electron tối đa trong một ô lượng tử. Những electron trong cùng một ô lượng tử đã có 3 số lượng tử như nhau nên số lượng tử tử thứ 4 phải khác nhau: Vì số lượng tử m_s chỉ nhận 2 giá trị là +1/2 và -1/2 nên theo nguyên lí này trong mỗi ô lượng tử chỉ có tối đa là 2 electron và xếp ngược chiều nhau.

b. Số electron tối đa trên một phân lớp

Như trên đã nói ứng với mỗi giá trị l trong một phân lớp có (2l + 1) ô lượng tử, mà mỗi ô lượng tử lại có tối đa là 2 electron nên số electron tối đa trên một phân lớp là $2(2l + 1)$ electron.

Ví dụ phân lớp s ($l = 0$) số electron tối đa là 2

phân lớp p ($l = 1$) số electron tối đa là 6

phân lớp d ($l = 2$) số electron tối đa là 10 v.v...

c. Số electron tối đa trên một lớp.

Mỗi lớp với số lượng tử chính là n, có n phân lớp khác nhau ứng với l = 0, 1, 2, 3... (n-1). Mỗi phân lớp lại có tối đa là 2(2l + 1). Do đó số electron tối đa trên một lớp là:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2[1+3+5+\ldots 2n-1] = 2n^2 \qquad (5.8)$$

B. Nguyên lí vững bền

Nguyên lí này có nội dung như sau:

Trong nguyên tử các electron ở trạng thái cơ bản được sắp xếp tuần tự vào các orbital ứng với phân mức năng lượng từ thấp đến cao.

Bảng 5.2 **Số electron tối đa trong một số lớp và phân lớp**

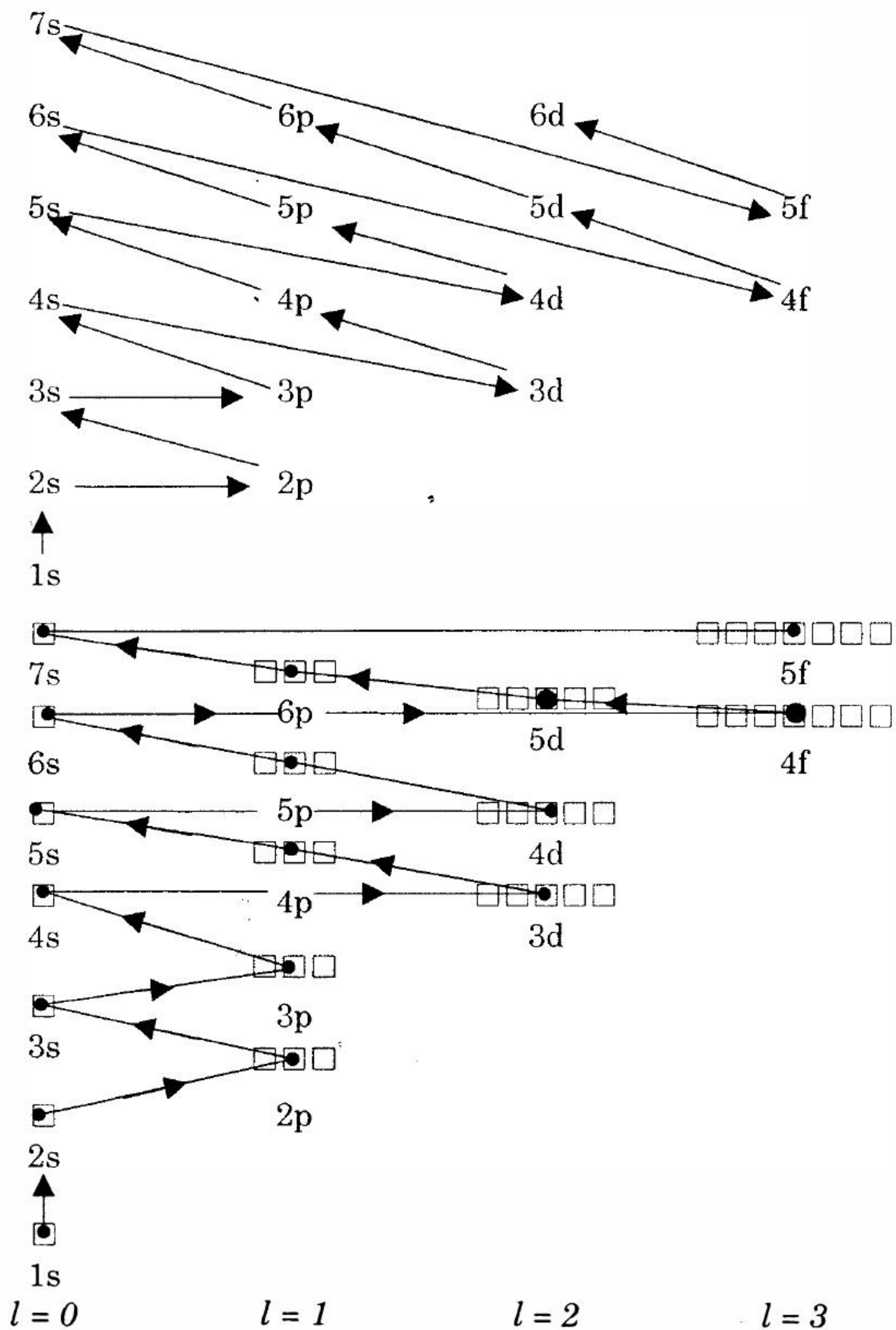
Lớp	K	L		M			N			
n	1	2		3			4			
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
phân lớp	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f
Số e tối đa trên một phân lớp 2(2l + 1)	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
Số e tối đa trên 1 lớp $2n^2$	2	8		18			32			

Những dữ kiện thực nghiệm của quang phổ chỉ rõ thứ tự các phân mức năng lượng tăng dần theo thứ tự:

1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s <3d < 4p < 5s <4d < 5p ...

Dựa vào các dữ kiện này, Klechskowsky đã đưa ra một qui tắc như sau:

Electron được điền trước tiên vào các orbital có giá trị (n+l) nhỏ. Nếu 2 orbital có cùng giá trị (n + l) thì electron sẽ ở vào orbital có n lớn hơn.



Hình 5.2. **Sơ đồ Klechskowsky**

Trên hình 5.2 chỉ rõ năng lượng của các phân mức được tăng dần theo hướng đi của các mũi tên:

Ví dụ: Na (Z =11) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Ti (Z = 22) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

Các electron ở lớp ngoài cùng chưa bão hòa được gọi là electron hóa trị.

C. Qui tắc Hund

Sự phân bố electron trên các orbital còn tuân theo qui tắc Hund. Nội dung của qui tắc đó là: Trong cùng một phân lớp, các electron có khuynh hướng phân bố đều vào các ô lượng tử sao cho tổng spin của chúng là cực đại (tức là có tổng số electron độc thân là nhiều nhất)

Ví dụ N (Z = 7) ta có thể biểu diễn theo 2 phương án:

Phương án I: [↑↓] [↑↓] [↑] [↑] [↑] tổng spin là $\frac{3}{2}$

Phương án II: [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑] [ ] tổng spin là $\frac{1}{2}$

Phương án I phù hợp với qui tắc Hund nên được chấp nhận.

Những nguyên lí và qui tắc trên là cơ sở lý thuyết giúp chúng ta biểu diễn cấu hình electron đúng đắn.

Ở đây chúng ta phân biệt hai kiểu biểu diễn cấu hình electron.

- Cấu hình electron theo năng lượng, nghĩa là các AO sắp xếp theo qui tắc Klechkowsky.

- Cấu hình electron theo lớp, nghĩa là các AO sắp xếp theo thứ tự các lớp electron.

Ví dụ: Fe (Z = 26).

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ (theo năng lượng)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ (theo lớp).

Từ các cấu hình electron thu được cũng cho phép người ta hiểu cấu tạo của lớp vỏ electron rồi suy được tính chất của các nguyên tố xem xét.

Dưới đây là một số cấu hình electron của 20 nguyên tố đầu tiên (xem bảng 5.3)

Bảng 5.3 **Sự phân bố electron của 20 nguyên tố đầu tiên.**

Nguyên tử	Cấu hình electron theo nl^x	Cấu hình electron theo ô lượng tử
H	$1s^1$	[↑]
He	$1s^2$	[↑↓]
Li	$1s^2 2s^1$	[↑↓] [↑]
Be	$1s^2 2s^2$	[↑↓] [↑↓]
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	[↑↓] [↑↓] [↑| |]
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	[↑↓] [↑↓] [↑|↑|]
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	[↑↓] [↑↓] [↑|↑|↑]
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑|↑]
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓]
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑]
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑↓]
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑↓] [↑]
Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑↓] [↑|↑]
P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑↓] [↑|↑|↑]
S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑↓] [↑↓|↑|↑]
Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]
Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓]
K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [| | | |] [↑]
Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [| | | |] [↑↓]

V.4 Phương pháp Slater

Như chúng ta đã biết đối với nguyên tử nhiều electron thì hàm sóng cũng được biểu diễn bằng hệ thức:

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{l,m_l,}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(\sigma) \qquad (5.9)$$

Ở biểu thức này, hàm Y vẫn là hàm cầu vì dạng AO của chúng không hề thay đổi; AO - s: hình cầu; AO - p: hình số 8 ... Hàm $\chi(\sigma)$ không thay đổi. Vậy việc xác định hàm Ψ rút lại việc xác định hàm R(r). Thế năng của electron cần khảo sát chẳng những chỉ phụ thuộc vào điện tích hạt nhân Z và sự phân bố mật độ điện tích của các electron khác mà còn phụ thuộc vào chính hàm sóng cần xác định.

Để xác định hàm R người ta có thể dùng nhiều phương pháp gần đúng khác nhau. Một trong những phương pháp đó là phương pháp Slater.

V.4.1 Nội dung phương pháp Slater

Năm 1930 dựa trên các số liệu thực nghiệm, Slater đã đưa ra những biểu thức tính gần đúng để xác định hàm bán kính R và các mức năng lượng E như sau:

$$R(r) = N.r^{n^*-1}.e^{-Z^*/n^*.r/a_o} \qquad (5.10)$$

$$E = -\frac{Z^{*2}}{n^{*2}}\frac{e^2}{2a_o} = -13{,}6\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \qquad (5.11)$$

$$Z^* = Z - \sum b_i \qquad (5.12)$$

Ở đây: N: Thừa số chuẩn hóa.

Z: Điện tích hạt nhân.

Z*: Điện tích hạt nhân hiệu dụng

n*: Số lượng tử chính hiệu dụng.

$$a_o = \frac{\hbar^2}{me^2}$$ bán kính Bohr

b_i: Hằng số chắn

Slater đã đưa ra các qui tắc để tính b_i như sau:

V.4.2 Các qui tắc tính

1. Quan hệ giữa n và n*

n	1	2	3	4	5	6
n*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

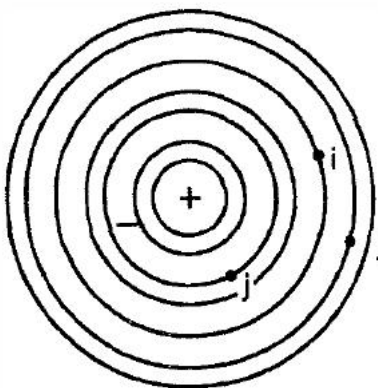
2. Các nhóm AO - Các AO trong cấu hình electron được phân chia thành những khóm tương ứng:

(1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d), (4s 4p) (4p) (4f)

3. Các hệ số xác định b_i Giả sử i là electron khảo sát, còn electron j là các electron có mặt trên các mức năng lượng khác nhau. Lúc đó thứ tự tính toán sẽ tuân theo qui tắc sau:

a. Các electron j > i, nghĩa là electron j nằm phía ngoài thì không làm thay đổi trị số của b_i (b = 0).

b. Một electron ở cùng một khóm với electron i (j = i) sẽ làm tăng giá trị b lên 0,30 đối với AO - 1s; 0,35 đối với AO khác.



Hình 5.3 **Sự phân bố các electron i và j quanh hạt nhân.**

c. Khi electron i khảo sát ở vào khóm s, p thì mỗi electron ở lớp (n - 1), nghĩa là j < i (lớp trong kề với lớp đang xét) sẽ làm tăng b lên 0,85; mỗi electron ở các lớp sâu hơn làm tăng b: lên 1,00.

d. Khi electron i vào ở vị trí khóm d, f thì trừ các electron ở cùng khóm, mỗi electron còn lại đều làm tăng b_i lên 1,00.

Để dễ dàng hình dung, ta có thể tóm tắt cách tính trong một bảng sau đây:

Bảng 5.4 **Giá trị các hằng số chắn b_i trên các lớp**

Các e_j ở lớp (n-2) (n-3)	Các e_j ở lớp (n-1)	electron i ở lớp n			Các e_j ở lớp (n+1) (n+2)
		s, p	d	f	
1,00	0,85	0,30 0,35	0	0	0
1,00	1,00	1,00	0,35	0	0
1,00	1,00	1,00	1,00	0,35	0

Đôi khi người ta cũng lập thành 1 bảng sẵn để tính các giá trị của b_i

Bảng 5.5. **Sự phụ thuộc của hằng số chắn b_i vào các AO tương ứng**

electron i / electron j	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f	5s5p	5d	5f	6s6p	6d	6f	7s
1s	0.30													
2s2p	0.85	0.35												
3s3p	1	0.85	0.35											
3d	1	1	1	0.35										
4s4p	1	1	0.85	0.85	0.35									
4d	1	1	1	1	1	0.35								
4f	1	1	1	1	1	1	0.35							
5s5p	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35						
5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0.35					
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.35				
6s6p	1	1	1	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35			
6d	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.35		
6f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.35	
7s	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35

Ví dụ:

Áp dụng phương pháp Slater để xác định E và R đối với nguyên tử N (Z = 7)

N (Z = 7) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$.

$b_{1s} = 0,3; Z^*_{1s} = (7-0,3) = 6,7$

$b_{2s,2p} = 0,35 \times 4 + 0,85 \times 2 = 3,1\ Z^* = (7 - 3,1) = 3,9$

Từ các giá trị thu được của Z* ta dễ dàng tính được E

$$E_{1s} = -13,6.\frac{6,7^2}{1^2} = -610,5eV$$

$$E_{2s,2p} = -13,6.\frac{3,9^2}{2^2} = -51,71eV$$

Các giá trị của hàm R là:

$$R_{1s} = Ne^{-6,7\cdot\frac{r}{a_0}}$$

$$R_{2s} = R_{2p} = Nr.e^{-1,95\frac{r}{a_0}}$$

Những điểm trọng yếu chương 5

1. Về nguyên tắc, đối với nguyên tử nhiều electron, người ta vẫn phải giải phương trình $\hat{H}\Psi = E\Psi$ để tìm E và Ψ, song do tính phức tạp của bài toán, nên việc giải chỉ có thể thực hiện bằng phương pháp gần đúng.

2. Phương pháp Slater cho phép xác định E_e và R(r) có tính đến điện tích hiệu dụng Z* và hằng số chắn b_i

$$E_e = -13,6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \Rightarrow E_{tp} = \sum E_e$$

3. Sự phân bố electron trên các AO khác nhau dẫn tới việc xác lập cấu hình electron của các nguyên tử.

4. Viết cấu hình electron hoặc theo kí hiệu nl^x hoặc theo ô lượng tử phải dựa vào nguyên lí ngoại trừ Pauli, nguyên lí vững bền Klechkowsky và qui tắc Hund.

Chương VI

HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ CẤU TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ

VI.1. Vài nét về lịch sử

Đến giữa thế kỷ 19 người ta có ý định sắp xếp các nguyên tố hóa học đã tìm thấy vào một bảng theo một qui luật xác định. Có nhiều cách sắp xếp khác nhau như của nhà hóa học Chamcourtois, Lothar - Meyer ... nhưng đều bị hạn chế. Mãi tới năm 1869 nhà hóa học người Nga là Mendeleief đã đưa ra cách sắp xếp của mình và được chấp nhận như một định luật.

Tính chất của các đơn chất, thành phần và tính chất của các hợp chất của mọi nguyên tố đều biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng của khối lượng nguyên tử.

Sau này khi cơ học lượng tử ra đời, các nghiên cứu tỉ mỉ về hạt nhân và lớp vỏ nguyên tử thì định luật Mendeleief được chỉnh lí cho chính xác hóa là: Thay cho chiều tăng của khối lượng nguyên tử bằng chiều tăng của điện tích hạt nhân.

VI.2. Cấu tạo vỏ nguyên tử của các nguyên tố hóa học

Sự phân bố electron trên các AO được thực hiện theo các nguyên lí và qui tắc đã trình bày ở phần trên (nguyên lí Pauli, nguyên lí vững bền, qui tắc Hund).

VI.2.1 Nguyên tắc xây dựng bảng hệ thống tuần hoàn.

Ngày nay dưới ánh sáng của cơ học lượng tử người ta nhận thấy bảng hệ thống tuần hoàn được sắp xếp theo các qui tắc sau:

- Các nguyên tố được sắp xếp theo chiều tăng dần của điện tích hạt nhân Z. Số Z cũng chính là số proton của hạt nhân

bằng số electron thuộc lớp vỏ và được gọi là số thứ tự các nguyên tố trong bảng.

Các nguyên tố được xếp theo một hàng ngang thường bắt đầu một kim loại kiềm và kết thúc bằng một khí trơ được gọi là một chu kỳ. Các nguyên tố của cùng một chu kỳ có số lớp electron như nhau. Số thứ tự của chu kỳ bằng số lớp electron.

Những nguyên tố ở những chu kỳ khác nhau, nhưng có tính chất gần giống nhau thì được xếp vào một cột trong bảng gọi là nhóm. Số thứ tự nhóm, trong hầu hết các trường hợp, bằng số electron hóa trị có thể có của nguyên tố. Tuy nhiên cũng có một số trường hợp ngoại lệ.

VI.2.2 Cấu trúc của bảng tuần hoàn

Từ khi bảng hệ thống tuần hoàn ra đời cho đến nay đã có nhiều cách xây dựng bảng nhưng cấu trúc bảng chỉ có một.

Bảng hệ thống tuần hoàn bao gồm 7 chu kỳ được đánh số thứ tự từ 1 đến 7

3 chu kỳ ngắn là:

- Chu kỳ 1 gồm 2 nguyên tố
- Chu kỳ 2 gồm 8 nguyên tố
- Chu kỳ 3 gồm 8 nguyên tố

4 chu kỳ dài là:

- Chu kỳ 4 gồm 18 nguyên tố
- Chu kỳ 5 gồm 18 nguyên tố
- Chu kỳ 6 gồm 32 nguyên tố
- Chu kỳ 7 đến nay có 23 nguyên tố là chu kỳ chưa hoàn thành.

Ở chu kỳ 6, sau nguyên tố Lantan (từ Z = 57), có 14 nguyên tố tạo thành họ Lantanit.

Tương tự, tại chu kỳ 7, sau nguyên tố Actini (từ Z = 89) cũng có 14 nguyên tố làm thành họ Actinit.

28 nguyên tố thuộc hai họ này được xếp thành hai hàng ở cuối bảng.

Cùng với chu kỳ, các nguyên tố còn được xếp thành nhóm theo số thứ tự La mã từ I đến VIII. Trong mỗi nhóm lại chia ra phân nhóm chính (nhóm A) và phân nhóm phụ (nhóm B). Nhóm A gồm các nguyên tố của cả chu kỳ ngắn và dài; Nhóm B chỉ gồm các nguyên tố của chu kỳ dài.

VI.2.3. Sự biến thiên tuần hoàn trong cấu hình electron của nguyên tử các nguyên tố theo chu kỳ.

Dựa vào bảng người ta nhận thấy cứ sau một số nguyên tố lại bắt đầu hình thành 1 lớp electron mới, nghĩa là một chu kỳ mới (xem bảng 6.1).

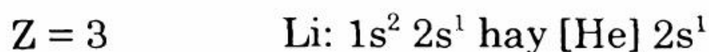
Ta thử xét cấu hình electron một cách tổng quát theo các chu kỳ.

- Chu kỳ 1: Ở chu kỳ này có 2 nguyên tố là H và He với phân lớp 1s


Z = 1 H = $1s^1$


Z = 2 He = $1s^2$ hay [He]

- Chu kỳ 2: 8 nguyên tố bắt đầu từ Li đến Ne tạo ra cấu hình electron 2s và 2p như sau:


Z = 3 Li: $1s^2$ $2s^1$ hay [He] $2s^1$


Z = 4 Be: [He] $2s^2$


Z = 5 B: [He] $2s^2$ $2p^1$


Z = 6 C: [He] $2s^2$ $2p^2$

...


Z = 10 Ne: [He] $2s^2$ $2p^6$ hay [Ne]

- Chu kỳ 3: Từ Z = 11 đến Z = 18 hình thành chu kỳ 3 với các phân lớp 3s, 3p


Z = 11 Na: $[Ne]3s^1$


Z = 12 Mg: $[Ne]3s^2$

...


Z = 18 Ar: $[Ne]\ 3s^2\ 3p^6$ hay [Ar]

- Chu kỳ 4: gồm 18 nguyên tố, từ Z = 19 đến Z = 36 với các phân lớp 4s, 3d, 4p.


Z = 19 K: $[Ar]\ 4s^1$

...

Z = 36 Kr: $[Ar]\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$ hay có khi người ta còn viết $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$ = [Kr]

- Chu kỳ 5: gồm 18 nguyên tố từ Z= 37 đến Z = 54 thuộc các phân lớp 5s, 4d, 5p.


Z = 37 Rp: $[Kr]\ 5s^1$

...

Z = 54 Xe: $[Kr]\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$ hay $[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$ hoặc [Xe]

- Chu kỳ 6: khác với các chu kỳ trước, ở chu kỳ này nguyên tố lên tới 32. Các electron được lần lượt xếp vào các phân lớp 6s, 5d, 6p.


Z = 55 Cs: $[Xe]\ 6s^1$

...

Z = 86 Rn: $[Xe]\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5p^{10}\ 6p^6$ hay $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^6$ = [Rn]

- Chu kỳ 7: Chu kỳ cuối cùng này là chu kỳ còn chưa hoàn thành và đến nay người ta chỉ mới biết có 20 nguyên tố từ Z = 87 đến Z = 106.

Bảng 6.1 **Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học (dạng d**

Nhóm / Chu kỳ	I_A	II_A	III_B	IV_B	V_B	VI_B	VII_B	$VIII_B$			I_B	II_B	III_A
1	1 H 1,008 Hidro												
2	3 L 6,94 Liti	4 Ba 9,01 Beri											B 10,81 Bo
3	11 Na 22,989 Natri	12 Mg 24,31 Magie											1 Al 26,98 Nhôm
4	19 K 39,10 Kali	20 Ca 40,08 Canxi	21 Sc 44,96 Scandi	22 Ti 47,90 Titan	23 V 50,94 Vannadi	24 Cr 51,996 Crom	25 Mn 54,94 Mangan	26 Fe 55,85 Sắt	27 Co 58,93 Coban	28 Ni 58,71 Niken	29 Cu 63,54 Đồng	30 Zn 65,38 Kẽm	3 Ga 69.71 Gali
5	37 Rb 85,47 Rubiddi	38 Sr 87,62 Stronti	39 Y 88,91 Ytri	40 Zr 91,22 Zisicori	41 Nb 92,91 Niobo	42 Mo 95,94 Molipden	43 Tc (99) Tecexi	44 Ru 101,07 Ruteni	45 Rh 102,91 Todi	46 Pd 106,4 Paladi	47 Ag 107,87 Bac	48 Cd 112,41 Cadimi	4 In 114,82 Indi
6	55 Ca 132,91 Xesi	56 Ba 137,31 Bari	57 La 138,91 Lantan	72 Ht 178,49 Hantini	73 Ta 180,95 Tantan	74 W 183,85 Vonfram	75 Re 186,2 Reni	76 Os 190,2 Osimi	77 Ir 192,2 Iridi	78 Pt 195,09 Platin	79 Au 196,97 Vàng	80 Hg 200,59 Thủy ngân	8 Tl 204,37 Tali
7	87 Fr (223) Franxi	88 Ra 226,025 Radi	89 Ac (227) Actini	21 Ku (252) Kusatov	105 Ns (261) Ninsbori	106	107	108	109	110			
	s^1	s^2	d^1	d^2	d^3	$d^5(s^1)$	d^5	d^6	d^7	d^8	$d^{10}(s^1)$	d^{10}	p^1
	Nguyên tố s		Nguyên tố d										

Họ Lantan	58 Cs 140,12 Xeri	59 Pr 140,91 Prazcodim	60 Nd 144,24 Neodim	61 Pm (147) Prometi	62 Sm 150,35 Samari	63 Eu 151,196 Europi	64 Gd 157,25 Gadoleni	65 Tb 158,93 Tebi	6 Dy 162,50 Diprozi
Họ Actini	90 Th 232,04 Thori	91 Pa (234) Protatini	92 U 238,03 Urani	93 Np (237) Neptuni	94 Pu (244) Plutoni	95 Am (243) Amerixi	96 Cm (247) Curi	97 Bk (247) Beckeli	9 Cf (251) Califoni

Nguyên tố f

Z = 87	Fr: [Rn] $7s^1$
Z = 88	Ra: [Rn] $7s^2$
...	
Z = 104	Ku: [Rn] $7s^2$ $6d^2$ $5f^{14}$
Z = 105	[Rn] $7s^2$ $6d^3$ $5f^{14}$
Z = 106	[Rn] $7s^2$ $6d^4$ $5f^{14}$

Như trên đã trình bày sau lantan (Z=57) là 14 nguyên tố thuộc họ Lantanit. Bắt đầu từ Ce (Z = 58), các electron được lần lượt sắp xếp vào phân lớp 4f (AO-f). Do phân lớp f có 14 electron nên các electron được phân bố từ $4f^1$ cho Ce (Z = 58) đến $4f^{14}$ cho Lu (Z = 71).

Một cách hoàn toàn tương tự như ở chu kỳ 6, trong chu kỳ 7, 14 nguyên tố kế tiếp sau Actini (Z = 89) cũng tiếp nhận các electron vào phân lớp 5f từ $5f^1$ cho Th (Z = 90) đến $5f^{14}$ cho Lr (Z = 103).

Sự hình thành lớp vỏ electron của các nguyên tố mang tính tuần hoàn và tuân theo các nguyên lý và qui tắc đã nêu. Tuy nhiên cũng có một số trường hợp ngoại lệ.

Nhẽ ra nguyên tố Cr (Z = 24) phải có cấu hình electron [Ar] $4s^2$ $3d^4$ nhưng thực tế cấu hình của nguyên tố này là [Ar] $4s^1$ $3d^5$. Vì cấu trúc cuối cùng bền hơn về mặt năng lượng. Điều này đã được thực nghiệm xác nhận. Mo (Z = 42) cũng là một trường hợp tương tự. Nguyên tố Cu (Z - 29) thông thường nó có cấu

hình [Ar] $4s^2$ $3d^9$ nhưng cấu hình [Ar] $4s^1$ $3d^{10}$ được chấp nhận để có sự bền hóa về mặt năng lượng. Các trường hợp Ag (Z = 47); Au (Z = 79) cũng có cấu hình electron tương tự.

Hiện tượng vừa trình bày trên đây trong hóa học được gọi là sự bão hòa gấp phân lớp d.

Ngoài ra trong bảng cũng có một số trường hợp ngoại lệ khác như Ru (Z = 44), Rh (Z = 45), Pd (Z = 46)

VI.2.4 Sự biến thiên tuần hoàn trong cấu hình electron của nguyên tử các nguyên tố theo nhóm.

Để tiện cho việc xét sự biến thiên electron trong cấu hình theo nhóm ta khảo sát quá trình này theo hai dạng bảng thông dụng hiện nay là bảng dài và bảng ngắn.

A: Bảng dài. Các nguyên tố hóa học được sắp xếp theo 7 chu kỳ (3 chu kỳ ngắn và 4 chu kỳ dài) và 16 nhóm (18 cột) gồm các nhóm từ IA, IIA ... VIIIA và từ IB, IIB ... VIIIB; riêng nhóm VIIIB có 3 cột. Các nguyên tố của 3 cột này chẳng những có tính chất tương tự nhau trong cùng một cột mà chúng còn giống nhau theo hàng ngang nữa. 14 nguyên tố thuộc chu kỳ 6 và 7 thuộc hai họ Lantanit (từ Z = 57 ...) và Actinit (từ Z = 89 ...) là các nguyên tố f được xếp thành 2 hàng đặt ở cuối bảng (xem bảng 6.1)

Nhóm A bao gồm các nguyên tố của cả hai chu kỳ ngắn và dài. Cấu hình electron hóa trị lớp ngoài cùng có dạng chung là ns^a np^b (xem bảng 6.2)

Bảng 6.2 Cấu hình electron của các nguyên tố nhóm A.

Nhóm / Chu kỳ	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
cấu hình	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
1	H 1s							He $1s^2$
2	Li 2s	Be $2s^2$	B $2s^2p^1$	C $2s^22p^2$	N $2s^2p^3$	O $2s^2p^4$	F $2s^2p^5$	Ne $2s^2p^6$
3	Na 3s	Mg $3s^2$	Al $3s^23p^1$	Si $3s^23p^2$	P $3s^23p^3$	S $3s^23p^4$	Cl $3s^23p^5$	A_R $3s^23p^6$
4	K 4s	Ca $4s^2$	Ga $4s^24p^1$	Ge $4s^24p^2$	As $4s^24p^3$	Se $4s^24p^4$	Br $4s^24p^5$	K_R $4s^24p^6$
5	Rb 5s	Sr $5s^2$	In $5s^25p^1$	Sn $5s^25p^2$	Sb $5s^25p^3$	Te $5s^25p^4$	I $5s^25p^5$	Xe $5s^25p^6$
6	Cs 6s	Ba $6s^2$	Tl $6s^26p^1$	Pb $6s^26p^2$	Bi $6s^26p^3$	Po $6s^26p^4$	At $6s^26p^5$	Rn $6s^26p^6$
7	Fr $7s^1$	Ra $7s^2$						

Từ cấu hình electron của các nguyên tố thuộc nhóm A ta nhận thấy:

- Số electron hóa trị của các nguyên tố trong cùng một nhóm trùng với số thứ tự của nhóm (He là trường hợp ngoại lệ)

- Các nguyên tố thuộc nhóm IA và IIA có các electron hóa trị biến đổi từ ns^1 đến ns^2 nên người ta gọi là những nguyên tố s.

- Các nguyên tố từ nhóm IIIA đến VIIIA sự thay đổi electron hóa trị trong cấu hình thuộc về phân lớp np (np^1 đến np^6) nên chúng có tên là các nguyên tố p.

- Các nguyên tố thuộc nhóm đầu tiên (IA) có 1 electron hóa trị ở phân lớp ns nên nó dễ mất electron trong các quá trình hóa học nên nó là các kim loại điển hình.

- Các nguyên tố thuộc nhóm cuối cùng (VIIIA) đã bão hòa electron ns^2np^6 - cấu hình bền vững vì vậy chúng là những khí trơ (khí hiếm)

Nhóm B. Các nguyên tố thuộc nhóm này có cấu hình electron dạng tổng quát là: $(n-1)d^bns^a$. Nhóm này chỉ gồm các nguyên tố của chu kỳ dài.

Cấu hình electron của các nguyên tố nhóm B được ghi ở bảng 6.3

Bảng 6.3 **Cấu hình electron của các nguyên tố nhóm B**

Nhóm / Chu kỳ	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB
Cấu hình e $(n-1)d^bns^a$	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
6	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
7	Ac	Ku								

Theo bảng 6.3 thì sự biến thiên các electron trong cấu hình chủ yếu diễn ra ở phân lớp $(n-1)d^b$ (b = 1...10). Trong thực tế, các phân mức năng lượng ns và (n-1)d rất gần nhau nên có những trường hợp giữa 2 phân mức này có sự chuyển electron từ ns sang (n-1)d. Điều này có thể quan sát thấy ở Cr(24) ~ $3d^5\ 4s^1$; Mo(Z = 42) ~ $4d^5\ 5s^1$ hay Cu (Z = 29) ~ $3d^{10}\ 4s^1$; Ag (Z = 47) ~ $4d^{10}\ 5s^1$; Au (Z = 79) ~ $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^1$ và một số trường hợp ngoại lệ khác.

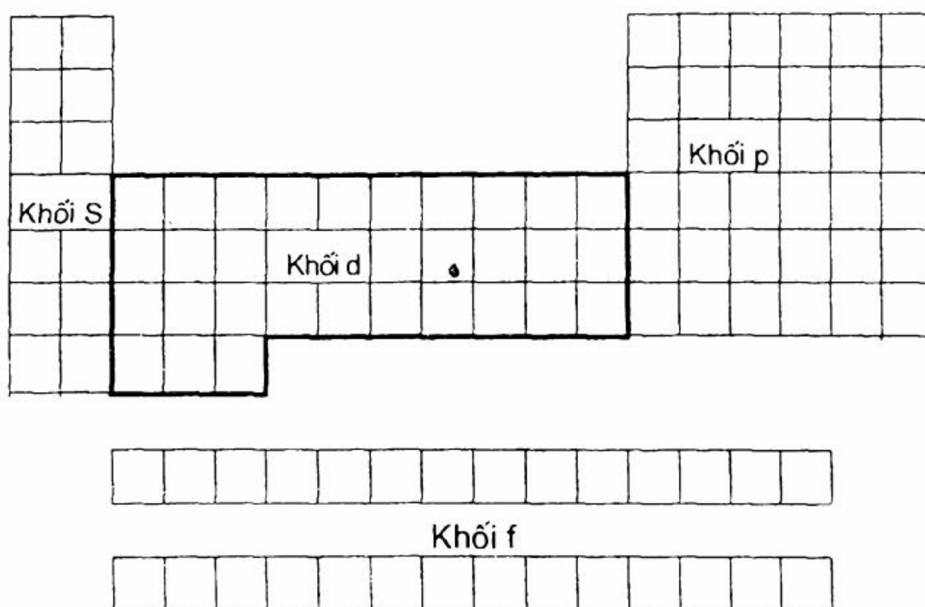
- Đối với các nguyên tố thuộc nhóm B, các electron trên phân lớp (n - 1)d ứng với năng lượng cao, kém bền dễ có khả năng tạo liên kết nên cũng được gọi là electron hóa trị. Sự biến thiên electron trên phân lớp (n - 1)d^b của các nguyên tố thuộc nhóm B (từ IB đến VIIIB) nên chúng được gọi là các nguyên tố d.

Họ Lantanit và Actinit: Các nguyên tố thuộc hai họ này có cấu hình electron là $(n-2)f^c\ (n-1)d^{10}ns^2$ với (c = 1...14). Ở đây các nguyên tố chỉ khác nhau về số electron trên phân lớp $(n-2)f^c$ (xem bảng 6.4)

Bảng 6.4. **Cấu hình electron (n-2)fc thuộc họ lantanit và Actinit**

Họ Lantanit	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Họ Actinit	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Cấu hình e	f^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}

Để tiện phân biệt, người ta còn chia bảng tuần hoàn theo cấu hình electron - cấu hình khối (xem hình 6.1)



Hình 6.1. **Sơ đồ khối các nguyên tố (s, p, d) trong bảng tuần hoàn**

Bảng 6.5. Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học (dạ

Chu kì	Hàng	Nhóm I	Nhóm II	Nhóm III	Nhóm IV	Nhóm V	Nhóm VI	Nhóm VII	
1	1	H 1 Hiđro 1,008							
2	2	Li 3 Liti 6,94	Be 4 Beri 9,01	5 B Bo 10,81	6 C Cacbon 12,01	7 N Nitơ 14,007	8 O Oxi 15,999	9 F Flo 18,998	
3	3	Na 11 Natri 22,989	Mg 12 Magie 24,31	13 Al Nhôm 26,98	14 Si Silic 18,09	15 P Photpho 3,007	16 S Lưu huỳnh 32,06	17 Cl Clo 35,45	
4	4	K 19 Kali 39,10	Ca 20 Canxi 40,08	Sc 21 Scandi 44,96	Ti 22 Titan 47,90	V 23 Vanadi 50,94	Cr 24 Crom 51,996	Mn 25 Mangan 54,94	Fe 5
	5	29 Cu Đồng 63,54	30 Zn Kẽm 65,38	31 Ga Gali 69,72	32 Ge Bemani 72,59	33 As Asen 74,92	34 Se Selen 78,96	35 Br Brom 79,91	
5	6	Rb 37 Rubidi 85,47	Sr 38 Stronti 87,62	Y 39 Ytri 88,91	Zr 40 Ziriconi 91,22	Nb 41 Niobi 92,91	Mo 42 Molipđen 95,94	Tc 43 Tecnexi (99)	Ru Rı
	7	47 Ag Bạc 107,87	48 Cd Cađimi	49 In Indi 114,82	50 Sn Thiếc 118,69	51 Sb Antimon (Stiki) 121,75	52 Te Telu 127,60	53 I Iot 126,90	
6	8	Cs 55 Xesi 132,91	Ba 56 Bari 137,31	La 57 Lantan 138,49	Hf 72 Hafini 178,49	Ta 73 Tantan 180,95	W 74 Vonfam 183,85	Re 75 Reni 186,2	Os C 1
	9	79 Au Vàng 196,97	80 Hg Thủy ngân 200,59	81 Ti Tali 204,2	82 Pb Chì 207,2	83 Bi Bitmút 208,98	84 Po Poloni (209)	85 At Atatin (210)	
7	10	Fr 87 Franxi (223)	Ra 88 Radi 226,025	Ac 89 Actini (227)	Ku 104 Kusatovi (261)	Ns 105 Ninsbori (261)	106	107	
Oxit cao nhất		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	
Hợp chất khí với hiđro					RH_4	RH_3	RH_2	RH	

* Họ lantan

Ce 58 140,12 Xeri	Pr 59 140,91 Prazeodim	Nd 60 144,24 Neodim	Pm 61 (147) Prometi	Sm 62 150,35 Samari	Eu 63 151,96 Europi	Gd 64 157,25 Gađolini	Tb 65 158,93 Tebi	Dy 66 162,50 Điprozi	Ho 6 164,9 Honmi

** Họ actini

Th 90 232,04 Thori	Pa 91 (234) Protactini	U 92 238,03 Urani	Np 93 (237) Neptuni	Pu 94 (214) Plutoni	Am 95 (243) Amerixi	Cm 96 (247) Curi	Bk 97 (247) Beckeli	Cf 98 (251) Califfoni	Es 9 (254 Ensteni

B. Bảng ngắn. Cách sắp xếp này cũng không khác so với dạng bảng dài. Ở đây 7 chu kỳ vẫn giữ nguyên nhưng được cắt thành hai hàng: hàng 1 gồm 8 nguyên tố, hàng 2 gồm 10 nguyên tố. Các nhóm A và B được xếp chung vào một cột làm một nhóm. Phân nhóm chính (ứng với nhóm A trong bảng dài) là các nguyên tố s và p và phân nhóm phụ (ứng với nhóm B trong bảng dài) gồm các nguyên tố d (xem bảng 6.5).

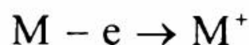
Sự phân bố các electron trên các AO của từng nguyên tố của bảng tuần hoàn được ghi ở phần phụ lục.

VI.3. Sự biến thiến tuần hoàn một số tính chất của các nguyên tố hóa học.

Chúng ta hiểu rằng tính chất hóa học của các nguyên tố nói chung phụ thuộc vào cấu trúc electron hóa trị. Trong phần này chúng ta sẽ đề cập đến một số tính chất quan trọng nhất liên quan tới sự biến thiên theo chu kì và nhóm của bảng tuần hoàn.

VI.3.1 Năng lượng ion hóa (I)

a. Định nghĩa: năng lượng ion hóa I là năng lượng cần thiết tối thiểu để tách 1 electron ra khỏi nguyên tử tự do ở thể khí và ở trạng thái cơ bản.



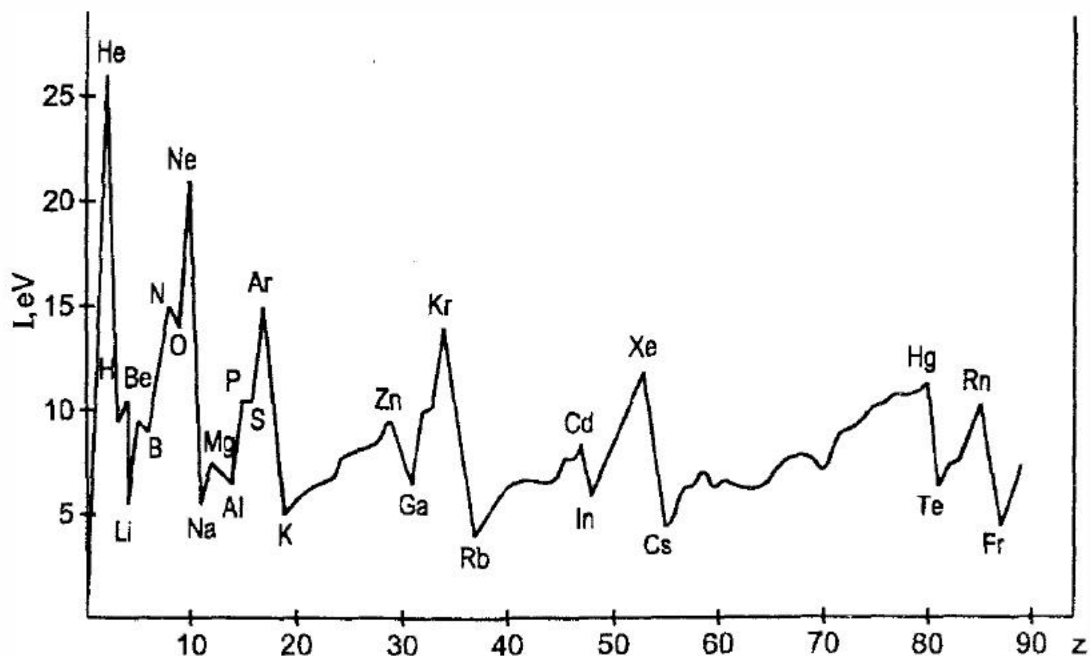
$$M - e \rightarrow M^+$$

Đối với nguyên tử nhiều electron người ta lại chia ra thế ion hóa thứ 1, thứ 2 ... thứ i tương ứng với sự tách các electron 1, 2... i ở trạng thái cơ bản ra khỏi ion. Các giá trị ion hóa được ghi ở bảng 6.6.

Thứ tự năng lượng ion hóa để tách lần lượt các electron là:

$$I_1 < I_2 < I_3 ... < I_i$$

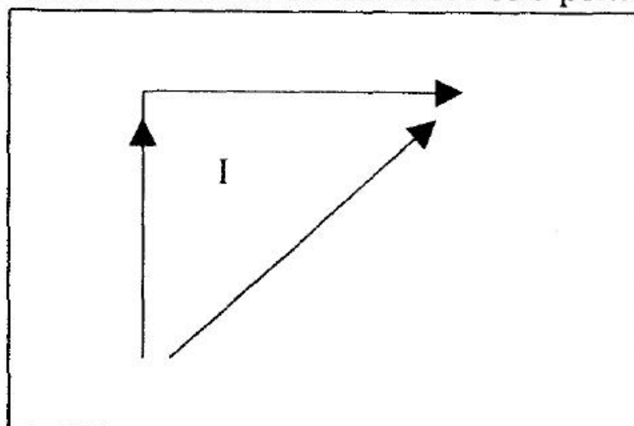
Năng lượng ion hóa được tính theo đơn vị $kJmol^{-1}$ hay eV.



Hình 6.2 **Sự phụ thuộc của năng lượng ion hóa vào điện tích hạt nhân.**

b. Sự biến thiên của I: Hình 6.2 chỉ rõ sự phụ thuộc năng lượng ion hóa I (eV) vào điện tích hạt nhân Z các nguyên tố.

Nhìn vào đồ thị này rõ ràng sự biến thiên của I có tính tuần hoàn. Cụ thể khi Z tăng thì I cũng tăng theo cùng một chu kỳ. Sự tăng này có thể giải thích là theo chiều từ trái sang phải cùng trong một chu kỳ dẫn đến sự tăng của điện tích hiệu dụng của hạt nhân làm cản trở việc tách các electron ra khỏi các phân lớp electron của nguyên tử. Trong một nhóm năng lượng ion hóa giảm từ trên xuống dưới gắn liền với số lớp electron tăng lên làm cho khả năng tách electron ra khỏi nguyên tử một cách dễ dàng hơn (xem hình 6.3)



Hình 6.3 **Sự biến thiên của I trong bảng tuần hoàn.**

Bảng 6.6. **Năng lượng Ion hóa thứ nhất của nguyên tử các nguyê**

H												
13,595												
Li	**Be**											**B**
5,930	9,320											8,296
Na	**Mg**											**Al**
5,138	7,644											5,984
K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**
4,339	6,111	6,54	6,82	6,74	6,764	7,432	7,90	7,86	7,633	7,724	9,319	6,00
Rb	**Cr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**
4,176	5,692	6,377	6,84	6,88	7,10	7,28	7,36	7,46	8,33	7,574	8,991	5,785
Cs	**Ba**	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Ti**
3,893	5,210	5,61	5,5	7,88	7,98	7,87	8,7	9	9,0	9,22	10,434	6,106
Fr	**Ra**	**Ac**										
3,83	5,277	6,9										

Ce	**Pr**	**Nd**	**Pm**	**Sm**	**Eu**	**Gd**	**Tb**	**Dy**
6,5	5,7	5,7	-	5,64	5,67	6,16	6,7	6,7
Th	**Pa**	**U**	**Np**	**Pu**	**Am**	**Cm**	**Bk**	**Cf**
6,95	-	6,08	-	5,8	6,0	-	-	-

VI.3.2 Ái lực với electron

Ái lực với electron là năng lượng được giải phóng khi nguyên tử tiếp nhận thêm 1 electron để trở thành ion âm $A + e \rightarrow A^-$.

Cũng như I, ái lực với electron được biểu thị bằng kJ/mol hay eV. Ái lực với electron của các nguyên tố rất khó xác định bằng thực nghiệm. Hiện nay người ta chỉ biết giá trị E cho một số nguyên tử.

Bảng 6.7 **Giá trị E theo nhóm và chu kỳ**

Nhóm	H	F	Cl	Br	I
E (eV)	0,75	3,45	3,61	3,54	3,29

Chu kỳ	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E (eV)	0,59	-0,19	0,30	1,27	-0,21	1,47	3,45	-0,57

Các số liệu của bảng 6.7 chỉ rõ trong một nhóm, nói chung ái lực với electron biến thiên có tính chất tuần hoàn. Các nguyên tố của nhóm halogien (VIIA) có ái lực với electron mạnh hơn cả vì ở nhóm này các nguyên tố có khả năng nhận thêm 1 electron để tạo thành cấu hình electron bền vững (phân lớp đã bão hoà).

Trong một chu kỳ sự biến đổi ái lực với electron nhìn chung là phức tạp. Ở đây ta nhận thấy rằng các nguyên tố với cấu hình electron bền vững đã bão hòa $1s^2$ (Be), $2s^2\ 2p^6$ (Ne) hoặc nửa bão hòa $2s^2\ 2p^3$ (N) có ái lực với electron thấp, thậm chí âm.

VI.3.3 Độ âm điện (χ)

Độ âm điện là đại lượng kinh nghiệm, đặc trưng của khả năng hút các electron của nguyên tử trong phân tử.

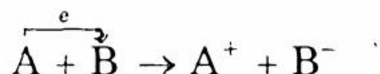
Do không thể xác định được độ âm điện bằng thực nghiệm, người ta đã đưa ra một số phương pháp tính độ âm điện khác nhau.

Trước hết, ta phải xét khái niệm độ âm điện theo quan niệm của Mulliken (1934).

Ta hình dung khi hình thành liên kết hóa học, các nguyên tử tham gia liên kết trao đổi hóa trị với nhau (nhường electron cho nhau hay góp chung electron)

Giả sử có liên kết A-B

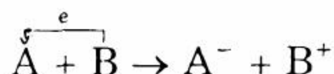
Trường hợp I: A nhường electron cho B ta có:



$$A + B \rightarrow A^+ + B^-$$

Electron tách khỏi A cần một năng lượng là I_A. Electron nhận vào B giải phóng một năng lượng là E_B. Cả quá trình này được biểu diễn là: $-E_B + I_A$

Trường hợp I:



$$A + B \rightarrow A^- + B^+$$

Cũng lập luận như trên, quá trình này sẽ là: $-E_A + I_B$

Trong hai quá trình trên thì quá trình nào tiêu tốn ít năng lượng nhất sẽ là quá trình thực tế. Giả thử quá trình I lợi về mặt năng lượng hơn, ta có:

$$-E_B + I_A < -E_A + I_B$$

$$\frac{E_B + I_B}{2} > \frac{+E_A + I_A}{2}$$

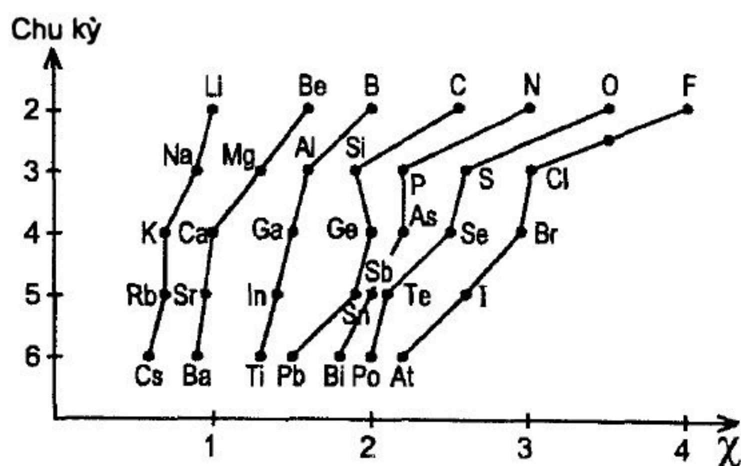
Đại lượng $\chi = \frac{E + I}{2}$ theo Mulliken, được gọi là độ điện của nguyên tố.

Thông thường độ âm điện tương đối được tính với sự chấp nhận độ âm điện của Flo (F) = 4. Các giá trị χ được ghi ở bảng 6.8 và biểu diễn trên hình 6.4

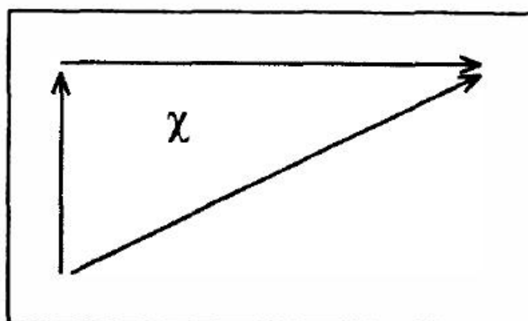
Bảng 6.8 **Giá trị độ âm điện χ của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn**

H 2,2																	He -
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,55	N 3,0	O 3,5	F 4	Ne -
Na 0,9	Mg 1,3											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,15	Ar -
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,35	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,65	Zn 1,8	Ga 2,0	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,5	Br 2,95	Kr -
Rb 0,8	Sr 0.95	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,9	Sb 2,0	Te 2,1	I 2,5	Xe -
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,3	Au 2,5	Hg 2,0	Tl 2,0	Pb 2,3	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	Rn -
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1															

Ce 1,1	Pr 1,1	Nd 1,2	Pm -	Sm 1,2	Eu -	Gd 1,2	Tb 1,2	Dy 1,2	Ho 1,2	Er 1,2	Tm 1,2	Yb 1,1	Lu 1,3
Th 1,3	Pa 1,4	U 1,4	No 1,3	Pu 1,3	Am 1,3	Cm -	Bk -	Cl -	Es -	Fm -	Md -	No -	Lw -



Hình 6.4 **Sự biến thiên của χ theo chu kỳ**



Hình 6.5 **Sự biến thiên của χ trong bảng tuần hoàn.**

Qua các số liệu ở bảng 6.8 và hình 6.4 ta nhận thấy rằng sự biến thiên của χ cũng có tính tuần hoàn. Trong một chu kỳ χ tăng từ trái qua phải và giảm dần từ trên xuống dưới ở cùng một nhóm (xem hình 6.5)

Một trong cách xác định χ được dùng hiện nay là phương pháp của Pauling dựa trên các giá trị năng lượng phân ly liên kết.

Theo Pauling, hiệu χ của 2 nguyên tố A và B được xác định bằng biểu thức:

$$\chi_A - \chi_B = k\sqrt{\Delta} \qquad (6.1)$$

$$\Delta = E_D(A-B) - \sqrt{E_D(A-A).E_D(B-B)} \qquad (6.2)$$

Ở đây E_D(A-A); E_D(B-B); E_D(A-B) là năng lượng phân ly liên kết của các phân tử tương ứng A_2, B_2 và AB.

hệ số tỉ lệ k = 0,208 khi Δ tính bằng kcal/mol

k = 0,102 khi Δ tính bằng kJ/mol.

VI.3.2 Bán kính nguyên tử

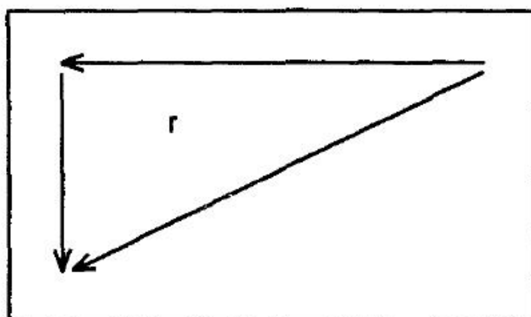
Về mặt nguyên tắc, người ta quan niệm bán kính nguyên tử là khoảng cách từ electron ngoài cùng đến nhân, song electron không có vị trí xác định mà chỉ có thể nói đến xác suất có mặt của nó tại một thời điểm nào đó ở cách hạt nhân. Vì vậy bán kính nguyên tử không thể xác định được nghiêm ngặt mà chỉ có tính qui ước.

Đối với nguyên tử, người ta coi bán kính nguyên tử của một nguyên tố như là nửa khoảng cách tính từ tâm của hai quả cầu (tượng trưng cho hai nguyên tử) tiếp xúc với nhau trong một phân tử hay trong tinh thể và được nối với nhau bằng một liên kết đơn cộng hóa trị.

Bán kính nguyên tử của một số nguyên tố được ghi trong bảng 6.9.

Dựa vào số liệu ở bảng 6.9 ta có nhận xét trong cùng một chu kỳ, bán kính nguyên tử giảm dần từ trái sang phải nghĩa là

Z tăng thì r giảm. Sự giảm ở chu kỳ ngắn xảy ra nhanh hơn vì tác dụng chắn điện tích hạt nhân yếu hơn. Còn trong chu kỳ dài đặc biệt với họ lantanit hay actinit sự giảm lại diễn ra chậm hơn là do ở đây có sự nén electron d và f.



Hình 6.6 **Sự biến thiên của r trong bảng tuần hoàn**

Trong cùng một phân nhóm thì đi từ trên xuống dưới bán kính nguyên tử tăng lên. Nguyên do của sự tăng này chỉ có thể giải thích bằng sự tăng số lớp electron (xem hình 6.6)

Bảng 6.9 **Bán kính nguyên tử r (Å) các nguyên tố trong bảng tuần hoàn.**

H																	He
0,37																	1,22
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1,52	1,13											0,88	0,77	0,70	0,66	0,64	1,60
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1,86	1,60											1,43	1,17	1,70	1,04	0,99	1,91
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
2,31	1,97	1,60	1,46	1,31	1,25	1,29	1,26	1,25	1,24	1,28	1,33	1,22	1,22	1,21	1,17	1,14	2,01
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
2,44	2,15	1,80	1,57	1,41	1,36	1,3	1,33	1,34	1,38	1,44	1,49	1,62	1,4	1,41	1,37	1,33	2,20
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Cs	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
2,62	2,17	1,88	1,57	1,43	1,37	1,37	1,34	1,35	1,38	1,44	1,60	1,71	1,75	1,46	1,4	1,4	-
Fr	Ra	Ac															
2,7	2,20	2,0															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1,65	1,64	-	1,63	1,62	1,85	1,62	1,61	1,60	1,58	1,58	1,58	1,62	1,56
Th	Pa	U	No	Pu	Am	Cm	Bk	Cl	Es	Fm	Md	No	Lr
1,8	1,62	1,53	1,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

VI.3.5 Bán kính ion

Người ta cũng có thể định nghĩa bán kính ion có tính qu
ước tương tự như bán kính nguyên tử.

Ở đây ta chú ý rằng bán kính cation nhỏ hơn bán kính nguyên tử vì electron đã được tách ra khỏi orbital để trở thành ion dương.

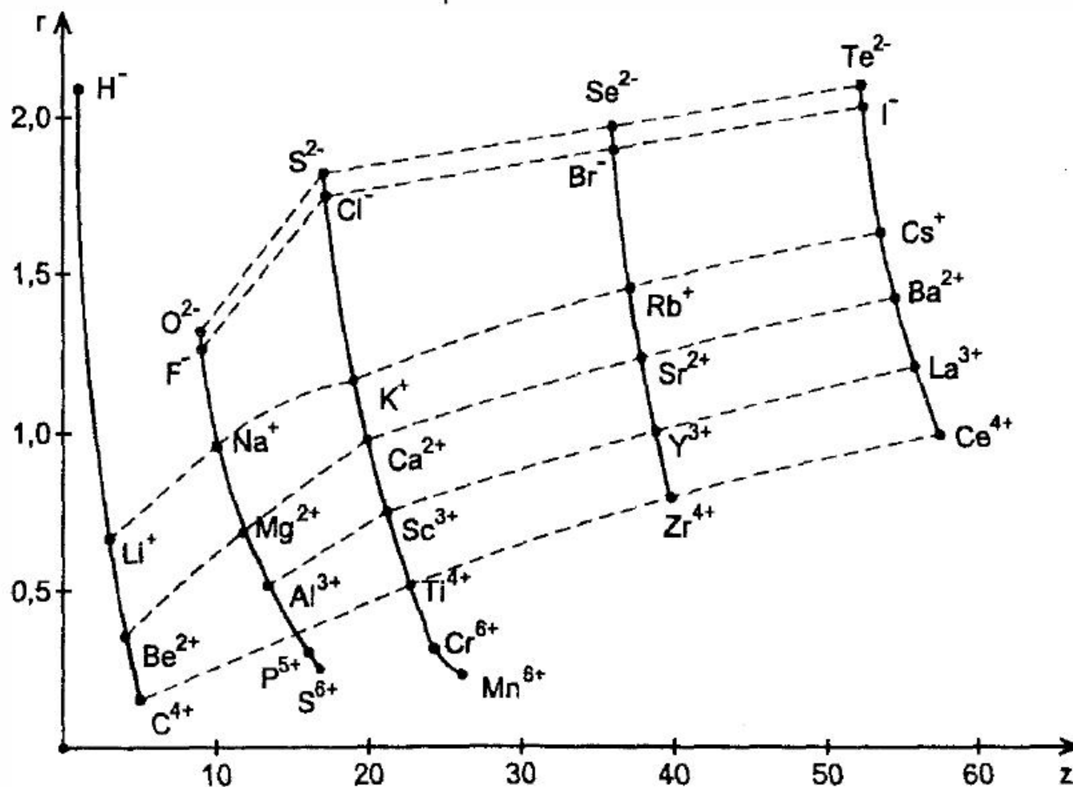
$$r_{Na} = 1,57A^o;\ r_{Na^+} = 0,97A^o$$

Ngược lại, anion mang điện tích âm là do electron nhập vào orbital ngoài cùng nên đương nhiên bán kính của nó sẽ lớn hơn bán kính của nguyên tử.

$$r_{Cl} = 0,99A^o;\ r_{Cl^-} = 1,8A^o$$

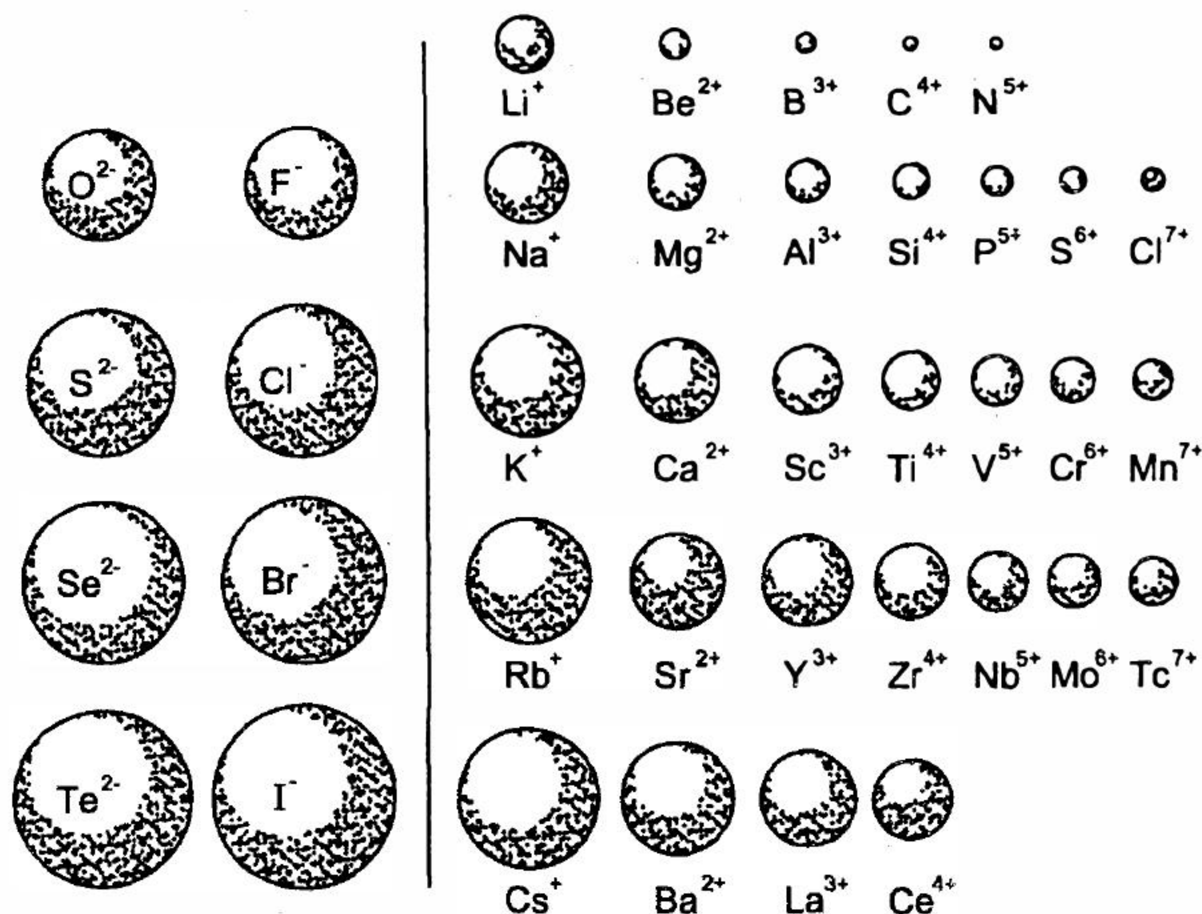
(xem hình 6.7 và tra bảng 6.10)

Sự biến thiên tuần hoàn của bán kính ion được biểu diễn trên hình 6.8



Hình 6.7 **Sự biến thiên của bán kính ion theo nhóm và chu kỳ.**

Nhìn chung bán kính các ion biến thiên trong cùng một chu kỳ hay trong cùng một nhóm cũng tương tự như trường hợp đối với bán kính nguyên tử (xem sơ đồ hình 6.8)



Hình 6.8 **Hình dạng 1 số bán kính cation và anion**

Bảng 6.10 **Bán kính ion (Å)**

Ion	r, Å	Ion	r, Å	Ion	r, Å	Ion	r, Å
Li^+	0,68	Mn^{7+}	0,46	Cd^{2+}	0,97	Pb^{2+}	1,20
Be^{2+}	0,35	Fe^{2+}	0,74	Sn^{2+}	0,93	Pb^{4+}	0,84
B^{3+}	0,23	Fe^{3+}	0,64	Sn^{4+}	0,71		
C^{4+}	0,16	Co^{2+}	0,72	I^-	2,20		
N^{3+}	0,16	Co^{3+}	0,63	I^{5+}	0,62		
N^{5+}	0,13	Ni^{2+}	0,69	I^{7+}	0,50		
O^{2-}	1,32	Cu^+	0,96	Cs^+	1,67		
F^-	1,33	Cu^{2+}	0,72	Ba^{2+}	1,34		

Na^+	0,97	Zn^{2+}	0,83				
Mg^{2+}	0,66	Se^{2-}	1,91				
Al^{3+}	0,51	Se^{4+}	0,50				
Si^{4+}	0,42	Se^{6+}	,042				
P^{3+}	0,44	Br^-	1,96				
P^{5+}	0,35	Br^{5+}	0,47				
S^{2-}	1,74	Rb^+	1,47				
S^{4+}	0,37	Pd^{2+}	0,80				
S^{6+}	0,30	Ag^+	1,26				
Cl^-	1,81						
Cl^{5+}	0,34						
Cl^{7+}	0,27						
K^+	1,33						
Ca^{2+}	0,99						
Ti^{4+}	0,68						
V^{5+}	0,59						
Cr^{3+}	0,63						
Cr^{6+}	0,52						
Mn^{2+}	0,80						
Mn^{4+}	0,60						

Những điểm trọng yếu chương 6

1. Nguyên tắc cơ bản để xây dựng bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học là dựa vào cấu hình electron của nguyên tử, sự sắp xếp các nguyên tố theo thứ tự tăng dần của điện tích hạt nhân.

2. Bảng tuần hoàn gồm 7 chu kỳ (3 ngắn, 4 dài) và 8 nhóm (8 nhóm A và 8 nhóm B)

3. Số thứ tự của chu kỳ trùng với số lớp electron. Sô thứ tự của nhóm A bằng số electron hóa trị ở lớp ngoài cùng trên AO-s và p. Số thứ tự của nhóm B, nói chung cũng trùng với số electron hóa trị lớp ngoài cùng trên AO-s và AO-d kế cận.

4. Sự biến đổi tuần hoàn tính chất của các nguyên tố trong bảng theo chu kỳ hoặc theo nhóm gắn liền với các đặc trưng thế ion hóa I, ái lực với electron E, độ âm điện χ, bán kính nguyên tử v.v...

Phần II

CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

Chương VII

KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

VII.1. Khái niệm mở đầu

Từ lâu, người ta coi phân tử như là nhóm giới hạn các nguyên tử kết hợp với nhau theo một luật nối kết xác định - liên kết hóa học. Trong phân tử không còn tồn tại các nguyên tử riêng biệt mà chúng chịu sự tương tác lẫn nhau, nối kết lại thành phân tử. Số lượng các nguyên tử trong phân tử không hề thay đổi khi trạng thái vật lý của nó thay đổi, ví dụ phân tử nước gồm 2 nguyên tử hiđrô liên kết với một nguyên tử oxy luôn luôn không đổi. Cho dù nước đá tan hay nước lỏng đun sôi thì hai nguyên tử hiđrô vẫn luôn luôn gắn với một nguyên tử oxy.

Ngày nay người ta quan niệm phân tử như là một hệ gồm một số giới hạn các hạt nhân nguyên tử và các electron phân bố theo một qui luật xác định trong không gian tạo thành một cấu trúc bền vững. Cấu trúc phân tử tồn tại dưới nhiều dạng khác nhau như:

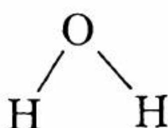
- Phân tử trung hoà: CO, CH_4
- ion phân tử: H_2^+, SO_4^{2-}
- ion phức chất: $[Ni(CN)_4]^{2-}$
- Các gốc tự do: $\dot{C}H_3$
- Tinh thể: C_2, NaCl

Trong những điều kiện xác định về nhiệt độ và áp suất, các phân tử còn chịu sự tương tác qua lại, tương tác yếu giữa các phân tử ở những trạng thái khác nhau.

Mục đích của phần này nhằm giải thích:

- Vì sao 2 nguyên tử hiđrô kết hợp với nhau để tạo thành phân tử H_2 mà He_2 lại không tồn tại ?

- Tại sao có phân tử H_2 mà lại không có phân tử H_3 hoặc H_4 ..., trong khi đó phân tử O_2 và O_3 đều cùng tồn tại.

- Do đâu phân tử CO_2 có cấu trúc thẳng O = C = O, trái lại phân tử H_2O lại có dạng  không thẳng.

Một cách tổng quát để trả lời các câu hỏi đặt ra, ta phải xét đến bản chất liên kết hóa học. Một vấn đề lí thuyết khá hấp dẫn nhưng cũng không ít gai góc của hóa học hiện đại. Nói cách khác, học thuyết về liên kết hóa học và cấu tạo phân tử đã trở thành vấn đề trung tâm của hóa học ngày nay.

VII.2 Quá trình hình thành và phát triển học thuyết về liên kết. Sự phân loại liên kết.

Từ xưa đến nay, bằng nhiều các số liệu thực nghiệm và tính toán thu được người ta nhận thấy rằng cấu trúc với 8 electron ở lớp ngoài cùng (cấu trúc của khí trơ, trừ trường hợp 2 electron đối với Hêli) là loại cấu trúc bền vững nhất. Từ nhận xét này, một qui tắc mới được hình thành - Qui tắc bát tử (Octet):

Trong một phân tử, khi hình thành liên kết các nguyên tử của các nguyên tố này có khuynh hướng liên kết với các nguyên tử của nguyên tố kia sao cho cấu trúc của chúng đạt tới cấu trúc bền vững của khí trơ với 8 electron ngoài cùng.

Để đạt được cấu trúc bền này, có thể có 2 cách chính

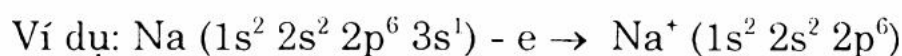
- Các electron từ nguyên tử này chuyển sang nguyên tử khác.

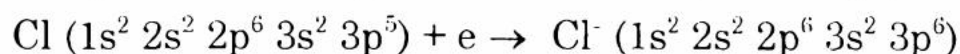
- Các electron giữa các nguyên tử tham gia góp chung.

Như vậy, với hai cách này sẽ dẫn đến 2 loại liên kết chính: liên kết ion và liên kết cộng hóa trị.

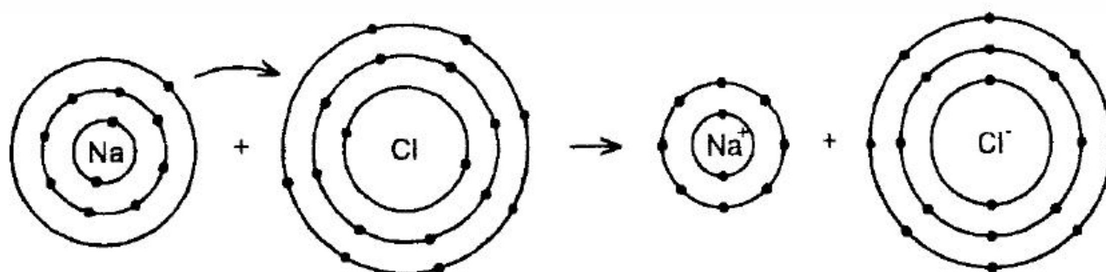
VII.2.1. Giả thuyết của Kossel về liên kết ion

Dựa vào quy tắc bát tử, Kossel (1916) cho rằng khi có tương tác hóa học, các nguyên tử của các nguyên tố có xu hướng thu thêm hay bớt đi một hay nhiều electron để đạt cấu hình bền vững. Các ion trái dấu được hình thành sẽ hút nhau bằng lực tĩnh điện.


Ví dụ: Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) - e → Na^+ ($1s^2 2s^2 2p^6$)


Cl ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) + e → Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$)

hoặc quá trình hình thành liên kết ion trong NaCl biểu diễn theo sơ đồ:



Với cách lập luận này những ion trái dấu xuất hiện và hút nhau được gọi là điện hóa trị hay hóa trị ion. Điều này hoàn toàn phù hợp với định nghĩa của Langmuir cho rằng hóa trị ion của một nguyên tố là số điện tích của ion đó. Như thế trong trường hợp chất NaCl, Na có hóa trị dương 1 và Cl có hóa trị âm 1. Một cách tương tự, trong $CaCl_2$, Ca có hóa trị dương 2.

VII.2.2 Giả thuyết của Lewis về liên kết cộng hóa trị

Khi xem xét các hợp chất phi ion như H_2, Cl_2, CH_4 ... Lewis (1916) nhận thấy rằng liên kết giữa hai nguyên tử hình thành

là do một hay nhiều đôi electron góp chung tạo thành. Loại liên kết này được gọi là liên kết cộng hóa trị hay liên kết nguyên tử.

Ví dụ: H.+ ˙H → H ⁚ H hay H - H

H.+ ˙Ċ̤l: → H : Ċ̤l: hay H - $\overline{\underline{Cl}}$|

Cách biểu diễn bằng các electron góp chung trong phân tử gọi là công thức electron (CTE).

Hai electron dùng chung gọi là cặp electron liên kết.

Mỗi cặp electron được thay bằng một gạch. Công thức biểu diễn bằng các gạch nối gọi là công thức cấu tạo (CTCT).

Trong các phân tử, ta thấy có các cặp electron không tham gia hình thành liên kết.

Ví dụ:

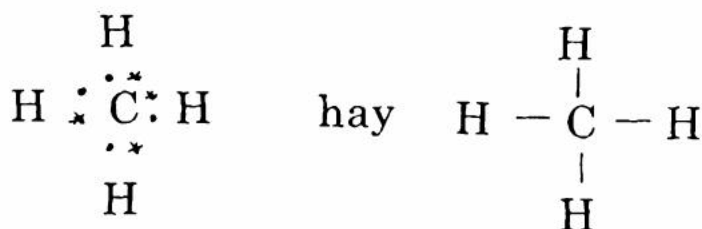
:C̤̈l· + ·C̤̈l: → :C̤̈l ⁚ C̤̈l: hay |$\overline{\underline{Cl}}$ - $\overline{\underline{Cl}}$|

Các cặp electron này được gọi là cặp electron không liên kết hay cặp electron không phân chia hoặc cặp electron tự do.

Cách biểu diễn sự hình thành liên kết trong phân tử bằng CTE hay CTCT ở các ví dụ trên gọi là sự biểu diễn theo sơ đồ Lewis.

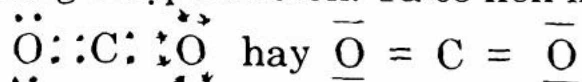
Dựa vào sơ đồ Lewis ta xét một số kiểu liên kết sau:

- Xét phân tử CH_4 có 4 liên kết cộng hóa trị

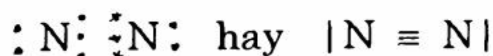


Liên kết C - H trong phân tử CH_4 gọi là liên kết đơn

- Trong phân tử CO_2, nguyên tử cácbon liên kết với mỗi nguyên tử oxi bằng 2 cặp electron. Ta có liên kết đôi



- Khi hình thành liên kết trong phân tử N_2 có 3 cặp electron. Đó là liên kết ba

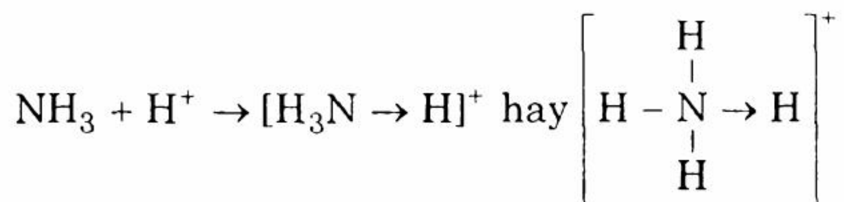


Từ những điều vừa trình bày trên đây ta nhận thấy số liên kết giữa hai nguyên tử gọi là bậc liên kết. Số liên kết cộng hóa trị giữ vai trò quan trọng vì nó liên quan đến khái niệm hóa trị của một nguyên tố. Theo Langmuir thì hóa trị của một nguyên tố trong một số hợp chất cộng hóa trị là số liên kết được hình thành giữa một nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác trong phân tử.

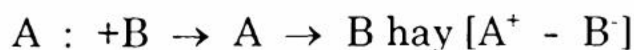
Như vậy trong hợp chất CH_4, cácbon có hóa trị 4; N_2, nitơ có hóa trị 3; CO_2, oxi có hóa trị 2.

Ngoài ra, người ta còn quan sát thấy trong một số phân tử khi hình thành liên kết cộng hóa trị, đôi electron góp chung có thể xuất phát từ cùng một nguyên tử, lúc đó liên kết cộng hóa trị được gọi là liên kết cho nhận.

Ví dụ:



Tổng quát:



Liên kết cho nhận được biểu diễn bằng một mũi tên →. Trong phân tử NH_3 thì nguyên tử N góp cả 2 electron gọi là nguyên tử cho, còn ion nguyên tử H^+ nhận cả 2 electron gọi là nguyên tử nhận.

Ngoài hai loại liên kết ion và cộng hóa trị vừa trình bầy ở trên, trong hóa học còn tồn tại các loại liên kết khác như liên kết kim loại, liên kết giữa các phân tử ... Về các loại liên kết này ta sẽ đề cập ở các chương sau.

VII.2.3 Nhận xét chung

Bằng 2 lý thuyết trên người ta đã biểu diễn thành công khá nhiều công thức hóa học và đến nay vẫn được dùng rộng rãi. Tuy nhiên, với những thuyết đó, bản chất của liên kết hóa học vẫn chưa có bức tranh tổng quát để làm sáng tỏ nhiều vấn đề nảy sinh khi hình thành liên kết.

Chẳng hạn, trong các hợp chất ion, sự dịch chuyển giữa hai loại ion trái dấu dẫn đến sự hình thành các ion dương và ion âm tách bạch nhau, song trong thực tế không tồn tại phân tử ion lí tưởng kiểu đó mà chỉ có thể nói đến phần trăm của liên kết ion.

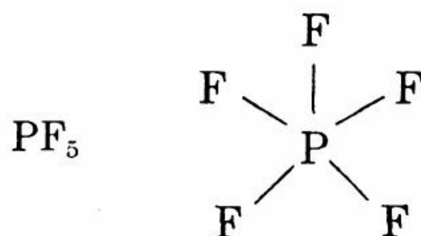
Đối với liên kết cộng hóa trị chủ yếu là do đôi electron góp chung quyết định, nhưng bằng các cặp electron này không giải thích được bản chất lực liên kết cộng hóa trị, các đặc thù của loại liên kết này như tính định hướng của liên kết.

Liên kết cộng hóa trị nói chung là do đôi electron góp chung hình thành nhưng điều đó không trở thành điều kiện bắt buộc như trường hợp chỉ có một electron đối với ion phân tử hiđrô H_2^+ hoặc 3 electron đối với ion phân tử He_2^+

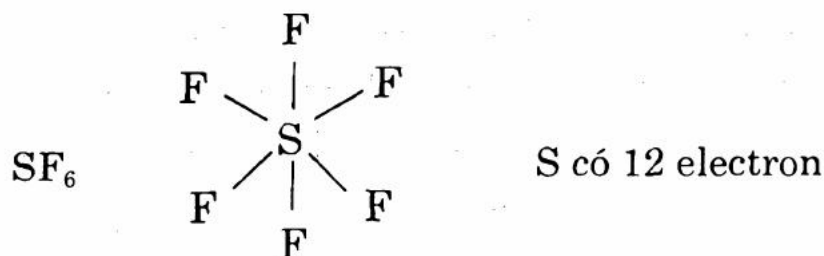
Qui tắc bát tử đã được sử dụng để biểu diễn khá nhiều các công thức hóa học; Tuy nhiên, qui tắc này không phải bao giờ cũng nghiệm đúng cho mọi trường hợp.

Ví dụ: NO $|N^{\bullet} = \overline{\underline{O}}$ N có 7 electron

BN $B \equiv N$ B có 6 electron



P có 10 electron



Đến đầu thế kỷ 20, với sự ra đời của cơ học lượng tử và được áp dụng vào hóa học, nhiều vấn đề thuộc về bản chất của liên kết lần lượt được làm sáng tỏ. Ta sẽ đề cập tới các thuyết đó ở những chương sau.

Trước khi đề cập đến bản chất của liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử ta xét một số đặc trưng quan trọng của liên kết sau đây.

VII.3 Đặc trưng của liên kết

Trong hóa học, khái niệm về liên kết giữ một vị trí quan trọng khi hình thành phân tử.

Ngày nay, người ta quan niệm rằng phân tử được hình thành là do sự tương tác của tất cả các hạt nhân và các electron lớp vỏ dẫn tới một cấu trúc bền vững ứng với một năng lượng cực tiểu.

VII.3.1. Năng lượng liên kết

Năng lượng liên kết là năng lượng được giải phóng ra khi hình thành liên kết hóa học từ những nguyên tử cô lập.

Năng lượng liên kết thường tính ra kj/mol hoặc kcal/mol

Ví dụ: $H + H = H_2$

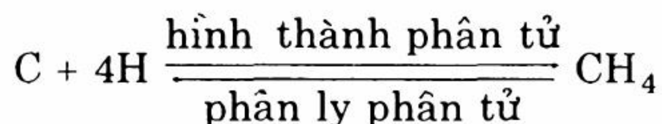
$$\Delta H^o = -432 \text{ kj/mol}$$

Ở đây ta phân biệt hai quá trình sau

- Quá trình hình thành phân tử từ các nguyên tử kèm theo sự giải phóng năng lượng. Đó là năng lượng hình thành phân tử.

- Quá trình phá vỡ phân tử để tạo ra các nguyên tử lại kèm theo sự thu nhận năng lượng. Đó là năng lượng phân ly liên kết.

Ta có thể biểu diễn 2 quá trình đó theo sơ đồ sau:



$$C + 4H \underset{\text{phân ly phân tử}}{\overset{\text{hình thành phân tử}}{\rightleftharpoons}} CH_4$$

Về trị số tuyệt đối, năng lượng của hai quá trình này là như nhau nhưng ngược dấu. Năng lượng liên kết kèm theo sự giải phóng năng lượng nên $\Delta H^o < 0$. Bảng dưới đây ghi lại năng lượng liên kết dạng A - B.

Bảng 7.1 **Năng lượng liên kết**

Liên kết A - B	Năng lượng liên kết (kj/mol)	Liên kết A - B	Năng lượng liên kết (kj/mol)
C - H	412,5	C - Cl	328,0
C - C	347,0	C - Br	279,0
C = C	597,7	C - I	238,0
C ≡ C	811,0	H - H	431,0
C - O	351,0	O - H	464,0
C = O	760,7	N - H	388,7
C - N	292,6	N - N	158,8
C - F	439,0	N = N	418,0

Trường hợp trong một phân tử có nhiều liên kết giống nhau thì người ta dùng khái niệm năng lượng liên kết trung bình. Ví dụ



$$C + 4H \rightarrow CH_4 \; \Delta H^o = -1650 \text{ kj/mol}$$

4 liên kết C - H hoàn toàn như nhau. Vậy năng lượng liên kết trung bình là $-\dfrac{1650}{4} = -412{,}5$ kj/mol

Năng lượng liên kết đặt trưng cho độ bền của liên kết hóa học, do vậy khi năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết hóa học càng bền.

VII.3.2 Độ dài liên kết

Độ dài liên kết được xác định bằng khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử tham gia liên kết. Độ dài liên kết phụ thuộc vào bản chất của các nguyên tử tham gia liên kết và bản chất của liên kết. Độ dài liên kết thường tính bằng Angstrong (Å).

Vì dụ: H - H l = 0,74 Å

N - O l = 0,96 Å

C - H l = 1,09Å

C = C l - 1,34 Å

v.v...

Khi các nguyên tử tham gia liên kết như nhau thì độ dài liên kết giảm sẽ kéo theo năng lượng liên kết tăng.

Ví dụ

Liên kết	C - C	C = C	C ≡ C
E (Kj/mol)	347,0	597,7	811,0
l (Å)	1,54	1,34	1,20

VII.3.3 Góc hóa trị

Góc hóa trị tạo bởi hai nửa đường thẳng xuất phát từ hạt nhân của một nguyên tử nào đó và đi qua hạt nhân của hai nguyên tử khác liên kết trực tiếp với nguyên tử trên.

Ví dụ: góc α_{H_2O} trong phân tử H_2O là 104°28'

Biết độ dài liên kết, góc liên kết ta sẽ xác định được cấu

hình hình học của phân tử.

Dưới đây là một số cấu hình hình học thường gặp.

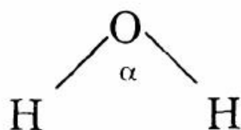
- Phân tử 3 nguyên tử dạng phẳng: phân tử CO_2



$l_{CO} = 1,16Å$

$\alpha_{OCO} = 180^o$

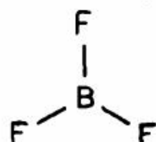
- Phân tử 3 nguyên tử dạng tam giác



$l_{OH} = 0,96Å$

$\alpha_{H_2O} = 104^o 28'$

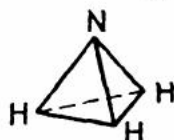
- Phân tử 4 nguyên tử dạng phẳng tam giác: phân tử BF_3



BF 1,4Å

< FBF 120^o

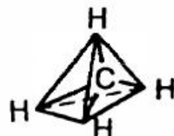
- Phân tử 4 nguyên tử dạng tháp tam giác: phân tử NH_3



$l_{NH} = 1,02Å$

$\alpha_{HNH} = 107^o$

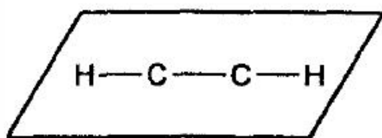
- Phân tử 5 nguyên tử dạng tứ diện: phân tử CH_4

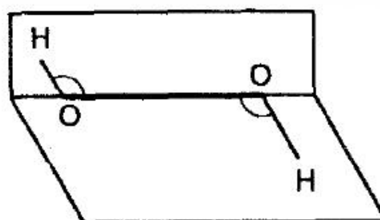


$l_{CH} = 1,09Å$

$\alpha_{HNH} = 109^o 28'$

- Phân tử C_2H_2 dạng thẳng; H_2O_2 dạng không phẳng





$l_{CH} = 1,06Å$

$l_{CC} = 1,20Å$

$l_{OH} = 0,95Å$

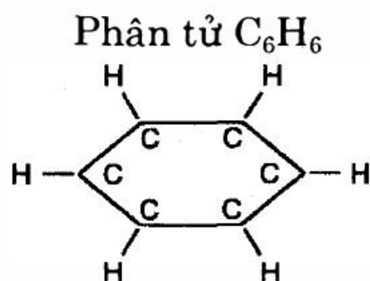
$l_{OO} = 1,48Å$

$\alpha_{HOO} = 95^o$

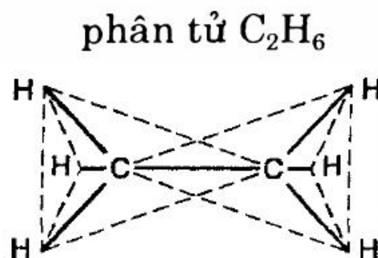
- Một số phân tử có dạng hình học phức tạp hơn

Ví dụ:

Phân tử C_6H_6



phân tử C_2H_6



VII.4 Thuyết sức đẩy giữa các cặp electron hóa trị và dạng hình học của phân tử

VII.4.1 Khái quát

Đây là một thuyết gần đúng dựa trên mô hình cặp electron định cư để mô tả dạng hình học của phân tử không chứa các nguyên tố chuyển tiếp.

Thuyết này được xây dựng từ những năm 1940 do N. Sidgwick và H. Gillespie hoàn thiện và phát triển.

Thuyết sức đẩy giữa các cặp electron hóa trị viết tắt là VSEPR (tiếng Anh: Valence Shell Electron Pair Repulsion - Sức đẩy giữa các cặp electron hóa trị) giúp cho các nhà hóa học tiên đoán được khá chính xác các góc hóa trị trong những phân tử dạng AX_n và giải thích một cách định tính các góc hóa trị trong những phân tử có những cặp electron không phân chia hoặc có liên kết bội.

VII.4.2 Luận điểm chính

Xét phân tử AX_nE_m

A: Nguyên tử trung tâm có các electron hóa trị tạo liên kết

X: Chỉ cặp electron liên kết σ với A

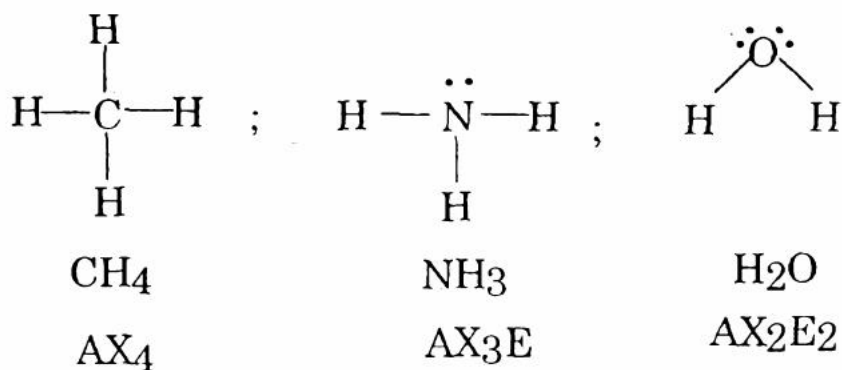
n: Chỉ số lượng cặp electron tạo thành liên kết σ

E: Chỉ cặp electron không phân chia

m: Chỉ số lượng cặp electron không phân chia

n + m = q là tổng số cặp electron hóa trị bao quanh A

Ví dụ:



Bảng 7.2: **Cấu dạng của phân tử AX_nE_m**

Cặp êlectron	Dạng AX_nE_m	Dạng hình học	Thí dụ
2	AX_2		BeH_2 , $HgCl_2$
3	AX_3		BF_3 , $Al(CH_3)_3$
	AX_2E		$SnCl_2$
4	AX_4		CH_4 , BH_4^-
	AX_3E		NH_3 , H_3O^+
	AX_2E_2		H_2O , SCl_2
5	AX_5		PCl_5
	AX_4E		SF_4
	AX_3E_2		ClF_5
	AX_2E_3		XeF_2
6	AX_6		SF_6
	AX_5E		IF_5
	AX_4E_2		XeF_4
7	AX_7		IF_7
	AX_6E		XeF_6
8	AX_8		$Ba(H_2O)_6$
			$(TaF_8)^{3-}$

Từ hình dung này, những người đề xuất thuyết sức đẩy các cặp electron hóa trị đã đề ra các qui tắc sau:

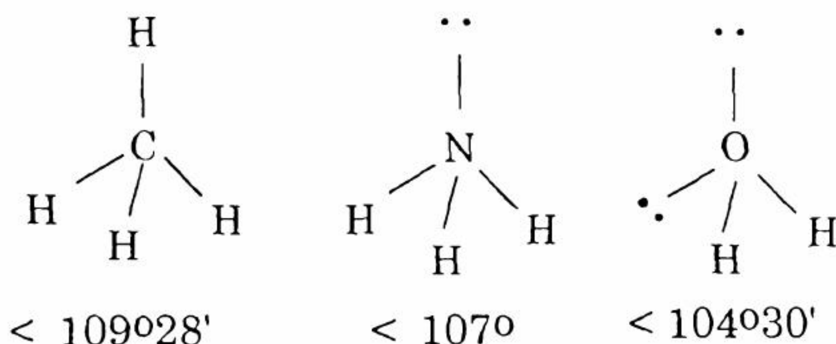
a. Cấu dạng các liên kết của nguyên tử (hay ion) trung tâm đa hóa trị chỉ phụ thuộc vào tổng số cặp electron hóa trị q = n + m bao quanh nó.

b. Kích thước của những orbital của cặp electron hóa trị được phân bố sao cho sự đẩy giữa cặp electron đó là cực tiểu. Dạng hình học của những phân tử A_nE_m không có những liên kết bội được ghi ở bảng 7.2.

c. Mỗi cặp electron không phân chia (kpc) chiếm 1 khoảng không gian lớn hơn so với một cặp electron tham gia vào liên kết đơn. Sức đẩy giữa các cặp electron hóa trị giảm theo thứ tự sau:

Cặp kpc - cặp kpc (E-E) > cặp kpc - cặp liên kết (E - X) > cặp lk - cặp lk (X - X)

Ví dụ:

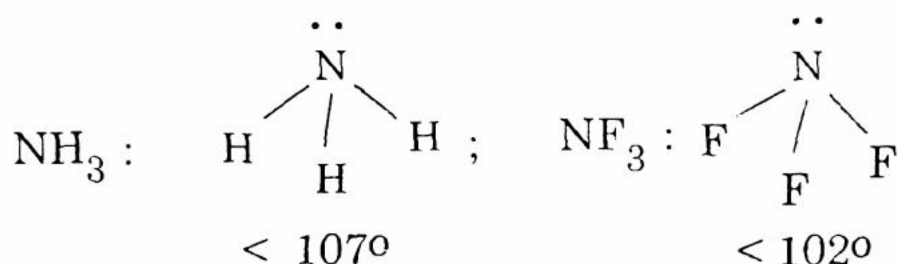


Ở đây cặp electron kpc chỉ chịu tác dụng hút chủ yếu của một hạt nhân, do vậy dễ chiếm một không gian lớn hơn so với một cặp electron liên kết bị hút mạnh hơn tới 2 hạt nhân.

Như vậy, trong một dãy phân tử cùng dạng (CH_4, NH_3, H_2O) khi một cặp electron kpc thay thế một cặp electron liên kết thì nó có xu hướng chiếm một thể tích không gian lớn hơn và sẽ dẫn đến sự giảm góc hóa trị.

d. Không gian của một cặp electron liên kết giảm khi độ âm điện của phối tử tăng sẽ dẫn đến góc hóa trị hợp bởi những liên kết của nguyên tử trung tâm với những phối tử càng âm điện càng có giá trị nhỏ.

Ví dụ: dạng AX_3E



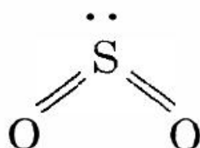
Do F có độ âm điện lớn hơn H nên góc hóa trị < FNF < HNH.

Kết quả tương tự cũng có thể quan sát thấy ở các hợp chất PBr_3 (101°5) hoặc PCl_3 (100°3); PF_3 (97°8).

Khi trình bày dạng hình học phân tử có công thức chung A_nE_m ta chỉ xét đến các liên kết đơn, tuy vậy người ta cũng có thể đề cập đến cả trường hợp liên kết bội theo qui tắc định tính sau:

Hai cặp electron của một liên kết đôi hay ba, cặp electron của một liên kết ba chiếm một không gian lớn hơn so với không gian của một cặp electron thuộc liên kết đơn.

Ví dụ: Xét phân tử SO_2



Trong phân tử này có hai liên kết đôi S = O gồm một cặp electron σ và một cặp electron π. Ngoài ra ở nguyên tử S cũng có một cặp electron kpc.

Theo qui tắc trên đây, quanh nguyên tử trung tâm S có 2 cặp electron liên kết σ và một cặp electron không phân chia. Như thế nó thuộc dạng AX_2E, tức là nó có dạng hình học với hình chữ V.

Trong thuyết sức đẩy, tuy chưa xác định được rõ rằng quan hệ giữa không gian hai cặp electron của liên kết đôi với không

gian của một cặp electron kpc, nhưng đa số ý kiến cho rằng một cách gần đúng hai không gian đó xấp xỉ bằng nhau.

Cũng phải nói thêm rằng mặc dù thuyết sức đẩy đã góp phần giải thích góc hóa trị của một số dạng phân tử có kết quả tốt. Tuy nhiên nó cũng gặp phải những khó khăn không thể vượt qua.

Ví dụ: các halogenua kim loại kiềm thổ dạng MX_2 (X: F, Cl, Br, I) phải có cấu dạng thẳng vì có hai cặp electron liên kết σ (q = 2) song tiên đoán này chỉ đúng khi M = Be còn khi M = Ba thì hoàn toàn sai (các halogenua của Ba đều có cấu dạng góc). Nguyên nhân của sự sai lệch này là do khi xác lập cấu dạng trong thuyết sức đẩy không hề lưu ý đến việc các cặp electron được đặt trên những orbital nào và đến kích thước của nguyên tử trung tâm.

VII.5 Một số tính chất phân tử

VII.5.1 Tính chất điện của phân tử

Từ cấu tạo nguyên tử (chương I) ta có thể suy ra rằng, trong phân tử, các hạt nhân nguyên tử mang điện tích dương, những electron mang điện tích âm. Giữa các hạt tích điện dương và âm này có thể tìm thấy một điểm gọi là trọng tâm điện tích dương và âm.

Nếu hai trọng tâm điện tích trái dấu này trùng lên nhau, nghĩa là mây electron được phân bố hoàn toàn đối xứng thì phân tử được gọi là phân tử không phân cực. Trong trường hợp ngược lại, hai trọng tâm điện tích dương và âm không trùng nhau, lúc đó phân tử là có cực.

Để đặc trưng cho tính chất điện này của phân tử người ta đưa vào khái niệm lưỡng cực điện.

- Mômen lưỡng cực. Trong một hệ gồm hai điện tích bằng nhau nhưng ngược dấu, kí hiệu là +q và -q, đặt cách nhau một khoảng cách l. Độ có cực của một phân tử được biểu diễn qua

một đại lượng gọi là mômen lưỡng cực, kí hiệu là μ. Đại lượng này được xác định bằng tích của điện tích q và khoảng cách l.

$$+q \xrightarrow{l} -q \qquad \vec{\mu} = q.\vec{l} \qquad (7.1)$$

Mômen lưỡng cực là một đại lượng véc tơ hướng từ cực dương đến cực âm.

Đơn vị thường dùng để tính mômen lưỡng cực là Debye, D

Quan hệ giữa D và C.m (đơn vị SI) là

$$1D = 3{,}33.10^{-30}\ C.m$$

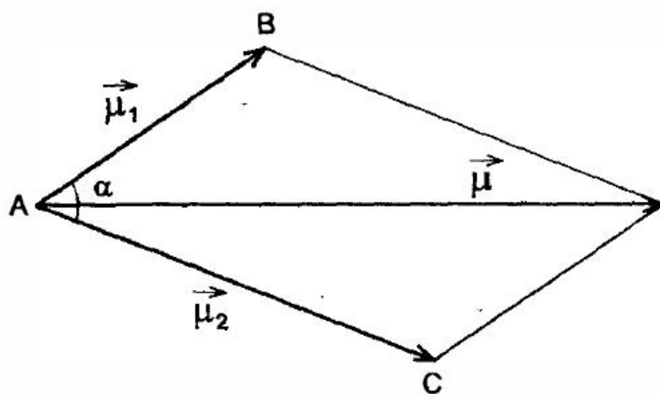
- Mômen lưỡng cực và cấu tạo phân tử

Ta biết rằng mômen lưỡng cực liên quan chặt chẽ đến cấu hình hình học của các nguyên tử trong phân tử. Khi tính toán giá trị μ đối với phân tử nhiều nguyên tử ta thực hiện bằng cách cộng véc tơ thành phần của từng mômen liên kết lại với nhau. Trong trường hợp này ta thừa nhận mỗi liên kết có một mômen xác định gọi là mômen liên kết.

Chúng ta xét một số ví dụ minh họa sau đây:

Phân tử hai nguyên tử có dạng AB. μ của phân tử này đúng bằng mômen liên kết AB. Điều này có thể thấy ở các phân tử HCl, HBr, HI ...

Đối với phân tử ba nguyên tử ABC, giá trị μ được tính theo sơ đồ bên. Ở đây $\vec{\mu}_1$ và $\vec{\mu}_2$ mômen liên kết của các liên kết AB và AC (xem hình 7.1)



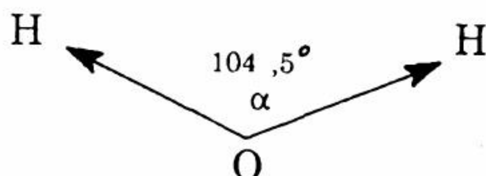
Hình 7.1 **Sơ đồ cộng vectơ trong phân tử ABC**

$$\vec{\mu}^2 = \vec{\mu}_1^2 + \vec{\mu}_2^2 + 2\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2 \cos\alpha$$

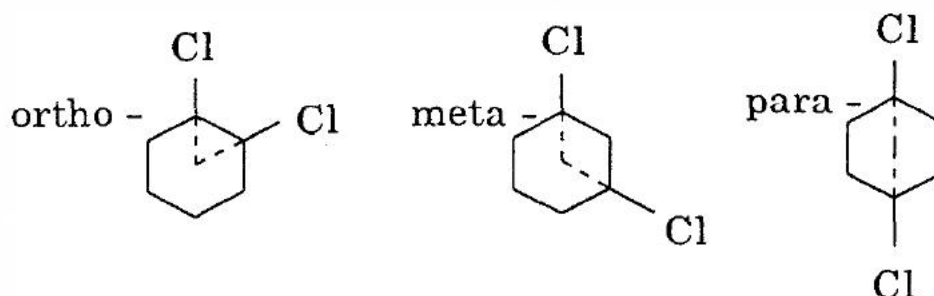
Khi thực hiện phép tính tổng vectơ phải chú ý đến chiều của mômen liên kết. Đối với phân tử CO_2 có cấu trúc thẳng sẽ dẫn tới $\mu = 0$



Ngược lại cũng vẫn phân tử 3 nguyên tử ABC (H_2O) nhưng có cấu trúc không thẳng thì giá trị $\mu \neq 0$



Đối với các phân tử phức tạp, về nguyên tắc ta vẫn áp dụng qui tắc cộng vectơ để xác định giá trị của μ .



Ví dụ: Phân tử diclobenzen (2 nhóm thế như nhau)

$\mu_o = \sqrt{2\mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cos 60^o} = \mu_1\sqrt{3}$; $\mu_m = \sqrt{2\mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cos 120^o}$

$\mu_p = \mu_1 - \mu_1 = 0$

Đối với các trường hợp khác ta phải chú ý đến chiều của vectơ mômen liên kết.

Bảng 7.3 **Giá trị của μ của một số phân tử**

Hợp chất	μ (D)	Hợp chất	μ (D)
HCl	1,07	H_2O	1,84
HBr	0,79	C_6H_5Cl	1,53
HI	0,38	$C_6H_5NO_2$	3,90
NH_3	1,46	$C_6H_5NH_2$	1,60

Như vậy, nhờ các giá trị μ tính toán được so sánh với các giá trị μ xác định bằng thực nghiệm đã cho phép người ta thiết lập được cấu trúc hình học của phân tử.

VII.5.2 Tính chất quang của phân tử

- Mức năng lượng: Chúng ta biết rằng năng lượng phân tử có thể tồn tại dưới các dạng khác nhau. Ngoài động năng, phân tử còn có năng lượng quay (E_q), năng lượng dao động (E_{dd}) và năng lượng kích thích electron (E_e) ứng với các chuyển động quay, chuyển động dao động và chuyển động electron

$$E = E_q + E_{dd} + E_e \quad (7.3)$$

Các dạng năng lượng này cũng đều bị lượng tử hoá.

Mỗi dạng năng lượng trên phụ thuộc vào cấu trúc hình học của phân tử.

Dưới tác dụng tương hỗ của bức xạ điện từ và vật chất ngoài sự biến đổi trạng thái quay và dao động.

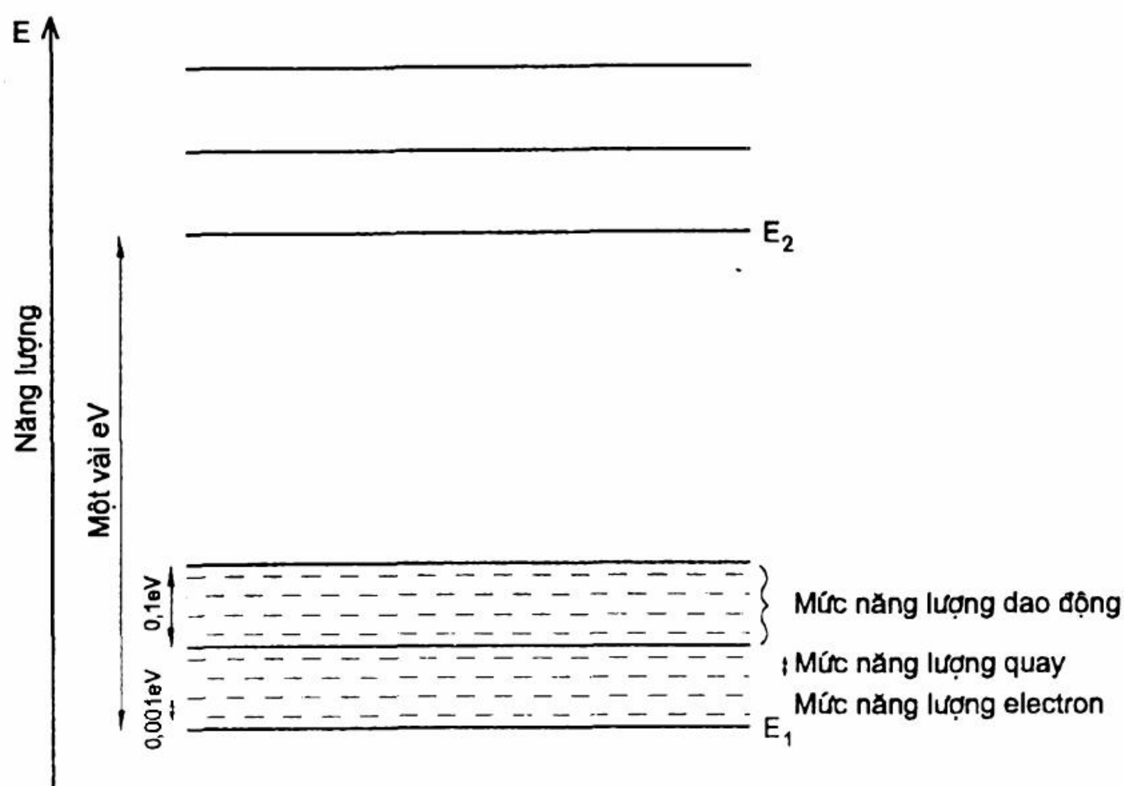
- Quang phổ hấp thụ phân tử

Sự biến đổi các trạng thái quay, dao động hay electron phụ thuộc vào nguồn năng lượng kích thích cung cấp cho.

Khi cung cấp một năng lượng nhỏ (~0,001 eV) cho các quang tử sẽ xảy ra sự biến đổi trạng thái quay của chúng ứng với miền phổ hồng ngoại xa hay vi sóng. Nếu năng lượng kích thích lớn hơn (~0,1 eV) sẽ có sự biến đổi trạng thái dao động tương ứng với miền phổ hồng ngoại gần.

Để kích thích trạng thái electron phải cần một năng lượng lớn hơn (một vài eV trở lên)

Trong trường hợp này có quang phổ thuộc miền trông thấy và tử ngoại (xem hình 7.2)



Hình 7.2 **Sơ đồ các dạng năng lượng**

Như vậy, khi phân tử được cung cấp năng lượng, các quang tử được chuyển từ trạng thái cơ bản (E_t - năng lượng thấp) lên trạng thái kích thích (E_c - năng lượng cao)

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_c - E_t \qquad (7.4)$$

Rõ ràng ở đây có sự phụ thuộc độ hấp thụ vào tần số ν hay bước sóng λ của bức xạ quang phổ.

Ngoài ra, nếu phân tử được đặt trong một từ trường thì sẽ xẩy ra sự mất suy biến các trạng thái spin. Khi xác định được hiệu các mức năng lượng của các trạng thái spin electron hay trạng thái spin hạt nhân sẽ dẫn đến các phương pháp cộng hưởng thuận từ electron hay cộng hưởng từ hạt nhân.

Bằng các phương pháp phổ khác nhau dựa trên sự tương tác giữa bức xạ điện từ và vật chất đã cho phép chúng ta xác lập được cấu tạo nội tại của phân tử.

VII.5.3 Tính chất từ của phân tử

Chúng ta đã biết trong phân tử có thể tồn tại các electron độc thân. Đối với các phân tử loại này luôn luôn đi liền với một đại lượng mômen từ vĩnh cửu μ_m. Điều này có thể quan sát thấy ở các ion phân tử phức chất $[NiCl_4]^{-2}$ cũng như trong các phân tử khác như O_2, NO_2...

Cơ học lượng tử đã chỉ rõ quan hệ giữa μ_m và tổng spin S trong hệ thức

$$\mu_m = 2\sqrt{S(S+1)}\,\mu_B \tag{7.5}$$

Với manhêton Bo

$$\mu_B = \frac{1\hbar}{2mc}$$

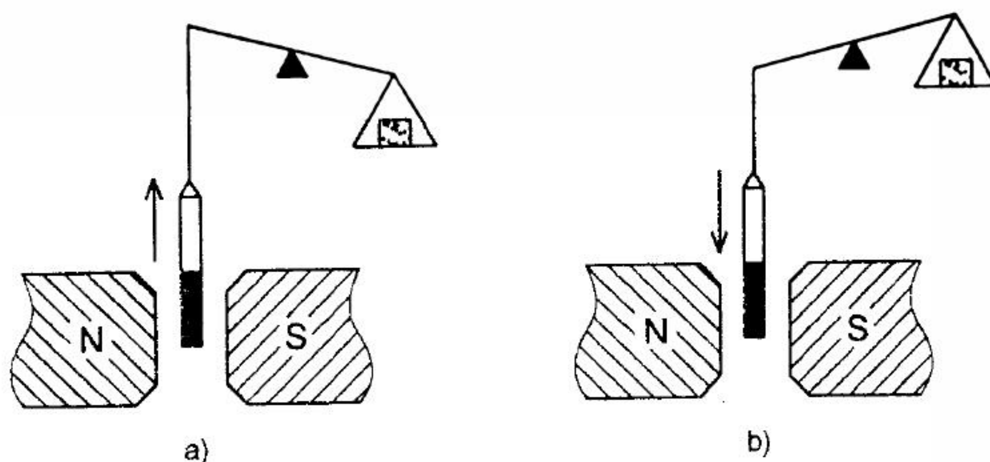
Để xét từ tính của một phân tử (chất nghịch từ hay thuận từ) người ta đưa ra khái niệm mômen từ cảm ứng. Đại lượng này xuất hiện khi phân tử chịu một tác dụng của từ trường bên ngoài làm phát sinh một từ trường cảm ứng ngược với từ trường ngoài.

Mômen từ cảm ứng được biểu diễn qua độ cảm từ χ

$$\chi = \frac{I_m}{H} \tag{7.6}$$

I_m - Độ từ hoá; H - Cường độ từ trường ngoài. Dựa vào từ tính của phân tử ta có thể phân biệt được hai loại chất: nghịch từ và thuận từ.

- Chất nghịch từ: Khi phân tử không có mômen từ vĩnh cửu μ_m thì dưới tác dụng của từ trường ngoài làm xuất hiện một mômen từ cảm ứng ngược với chiều của từ trường. Đó là hiện tượng nghịch từ với độ cảm từ $\chi_{dia} < 0$. Ví dụ các chất nghịch từ:H_2, CO_2, H_2O. Mẫu chất của loại này đặt giữa 2 cực của nam châm sẽ bị đẩy lên (xem hình 7.3a)



***Hình 7.3*. Các chất nghịch từ với thuận từ trong từ trường.**

- Chất thuận từ: Ngược lại, khi phân tử đã có sẵn một mômen từ vĩnh cửu đặt trong từ trường thì thấy mômen từ định hướng cùng chiều với từ trường ngoài. Đó là hiện tượng thuận từ với $\chi_{para} > 0$. Ví dụ chất thuận từ O_2, NO_2. Với những chất thuận từ người ta quan sát được chúng bị hút bởi 2 cực nam châm (xem hình 7.3b)

Những điểm trọng yếu chương 7

Phân tử hình thành là do sự có mặt của liên kết hóa học.

1. Trong phân tử khi các electron từ nguyên tử này chuyển sang nguyên tử khác sẽ xuất hiện liên kết ion (thuyết Kossel).

2. Trường hợp các electron được góp chung giữa các nguyên tử trong phân tử - liên kết cộng hóa trị được hình thành (thuyết Lewis).

3. Các đặc trưng chính của liên kết: Năng lượng E, độ dài l, góc α liên kết cùng các tính chất quan trọng của phân tử: tính

chất điện (mômen lưỡng cực $\vec{\mu}$) tính chất quang (quang phổ electron, dao động, quay), tính chất từ (mômen từ) cho phép người ta xây dựng cấu trúc hình học của phân tử.

4. Lý thuyết sức đẩy giữa các cặp electron hóa trị của Gillespie biểu diễn theo sơ đồ sau:

Cặp kpc - cặp kpc (E - E) > cặp kpc - cặp liên kết (E - X) > cặp liên kết - cặp liên kết (X - X).

Chương VIII

PHƯƠNG PHÁP LIÊN KẾT HÓA TRỊ (PHƯƠNG PHÁP VB)

VIII.1 Mở đầu

Việc xem xét bản chất liên kết hóa học dưới ánh sáng của cơ học lượng tử được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm. Về nguyên tắc việc giải phương trình Schrödinger chính xác chỉ thực hiện được đối với các trường hợp đơn giản, còn đối với các trường hợp còn lại ta chỉ làm được bằng các phương pháp gần đúng. Dù bằng cách nào, người ta cũng phải xác định hàm sóng ψ mô tả trạng thái chuyển động của phân tử và các trị riêng năng lượng tương ứng E.

Hiện nay có hai phương pháp cơ lượng tử để xem xét liên kết hóa học. Đó là phương pháp liên kết hóa trị hay phương pháp cặp electron (viết tắt là VB - Valence Bond) và phương pháp orbital phân tử (viết tắt là MO - Molecular Orbital).

Phương pháp cặp electron dựa trên quan niệm về sự hình thành các cặp electron liên kết với mức độ xen phủ cực đại. Phương pháp orbital phân tử là sự áp dụng quan niệm về trạng thái đơn electron dưới dạng hàm sóng trạng thái cho trường hợp phân tử.

Trong hai phương pháp trên thì phương pháp MO đang được sử dụng rộng rãi và có hiệu quả hơn để khảo sát liên kết cộng hóa trị.

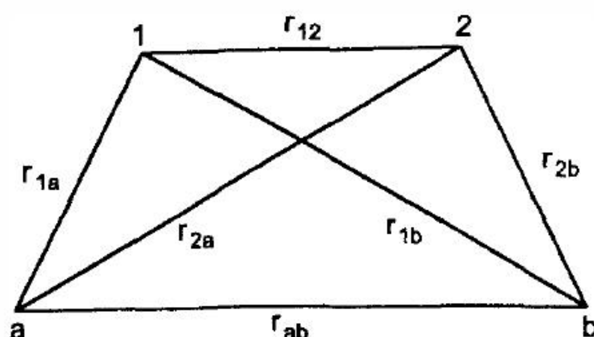
Tuy nhiên để có tính hệ thống của giáo trình, trước khi khảo sát chi tiết phương pháp MO, chúng ta xét một cách khái

quát phương pháp VB nhằm mô tả định tính một số vấn đề có liên quan đến liên kết.

VIII.2 Nội dung phương pháp

VIII.2.1 Bài toán phân tử hidro

Sau khoảng một năm kể từ khi cơ học lượng tử chính thức được thiết lập, Heitler và London (1927) đã vận dụng các cơ sở của lý thuyết hiện đại này vào hóa học cho phân tử hidrô. (xem hình 8.1)



Hình 8.1 **Phân tử hidrô**

Theo Heitler và London thì trong H_2, một cách gần đúng, vẫn tồn tại các orbital nguyên tử cho từng nguyên tử hidrô.

Hàm $\phi_a(1)$ mô tả trạng thái của electron 1 quanh hạt nhân a.

$\phi_b(2)$ mô tả trạng thái của electron 2 quanh hạt nhân b.

Các electron chuyển động độc lập với nhau nên hàm sóng chung của hệ là

$$\psi_I = \phi_a(1)\,\phi_b(2) \qquad (8.1)$$

Theo nguyên lý không phân biệt các hạt đồng nhất nên ta cũng có thể viết

$$\psi_{II} = \phi_a(2)\,\phi_b(1) \qquad (8.2)$$

Xuất phát từ nguyên lý cơ học lượng tử ta có thể tổ hợp tuyến tính 2 hàm ψ_I và ψ_{II}:

$$\psi = c_1\psi_I \pm c_2\psi_{II}$$

Từ sơ đồ ở hình 8.1 ta có thể viết thế năng tương tác của hệ:

$$U = e^2\left(\frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2b}}\right) \qquad (8.4)$$

Toán tử Hamilton $\hat{H}$ có dạng:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + U \qquad (8.5)$$

Thay các giá trị ψ và $\hat{H}$ vào phương trình Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (8.6)$$

Giải phương trình này ta được các kết quả sau:

1. Xác định được hàm sóng

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)]^* \qquad (8.7)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)] \qquad (8.8)$$

Ở đây ψ_+ là hàm đối xứng vì khi hoán vị electron 1 và 2 thì hàm không đổi dấu.

Ngược lại ψ_- là hàm phản đối xứng.

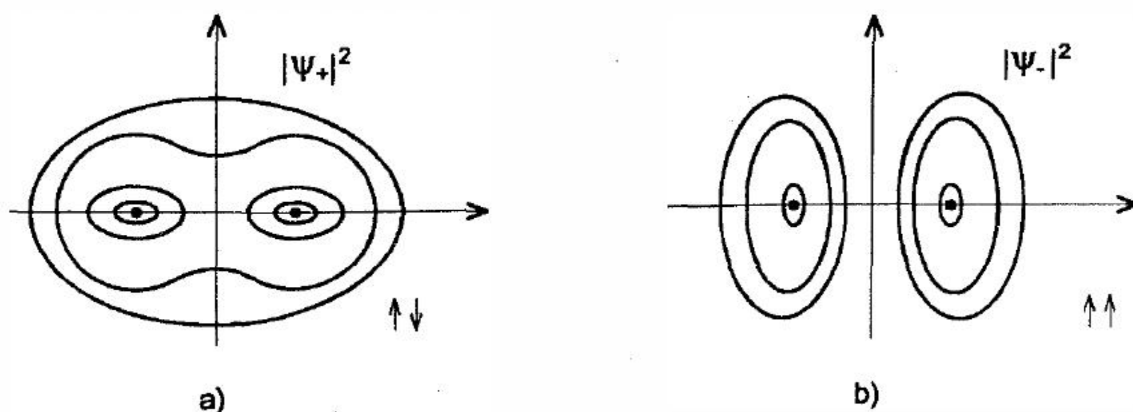
Giá trị $|\psi_+|^2$ và $|\psi_-|^2$ chỉ sự phân bố mật độ xác suất có mặt của electron

---

* *Nếu kể đến spin thì hàm ψ_+ có dạng*

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)]\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$$

$|\psi_+|^2 = \frac{1}{2}(\psi_I^2 + \psi_{II}^2 + 2\phi_I\psi_{II})$ chỉ rõ ở khoảng giữa 2 hạt nhân a, b có sự tăng mật độ xác suất tương ứng với spin của 2 electron đối song (xem hình 8.2a)



Hình 8.2 **Sự phân bố mật độ electron ứng với $|\psi_+|^2$ (a) và $|\psi_-|^2$ (b)**

Ngược lại $|\psi_-|^2 = \frac{1}{2}(\psi_I^2 + \psi_{II}^2 - 2\phi_I\psi_{II})$ cho biết ứng với spin song song mật độ xác suất giữa 2 hạt nhân giảm đi rõ rệt (xem hình 8.2b)

2. Tính được năng lượng. Kết quả tính toán là:

$$E_{\pm} = 2E_H + \frac{C \pm A}{1 \pm S^2}$$

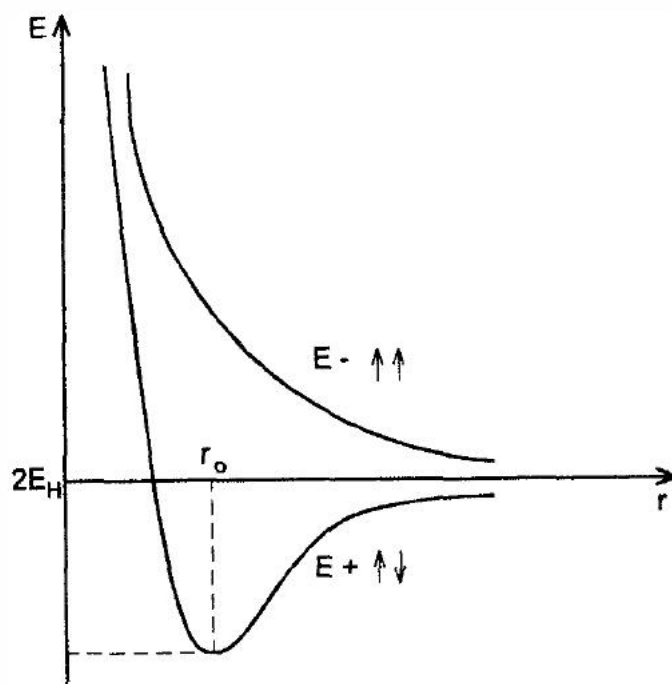
E_H -năng lượng của H ở trạng thái cơ bản.

C - Tích phân Coulomb, biểu thị tương tác tĩnh điện giữa các hạt.

A - Tích phân trao đổi, biểu thị khả năng trao đổi tương tác giữa các hạt khi hình thành liên kết.

S Tích phân xen phủ, chỉ ra khả năng xen phủ của các orbital khi hình thành liên kết.

Từ đồ thị, chúng ta nhận thấy rằng khi hai hạt nhân a và b của hidrô tiến lại gần nhau ứng với hàm ψ_+ (hai electron có spin ngược chiều) thì năng lượng giảm, đạt giá trị cực tiểu E_+ (xem hình 8.3)



Hình 8.3 **Sự phụ thuộc năng lượng E vào khoảng cách r trong phân tử H_2**

Ngược lại, E ứng với hàm ψ_- với spin đồng chiều có giá trị tăng dần, nghĩa là liên kết không hình thành.

Từ 2 kết quả ψ và E thu được chúng ta có thể lý giải các vấn đề liên kết sau đây:

VIII.2.2 Giải thích định tính các vấn đề liên kết theo lý thuyết VB.

1. Sự hình thành liên kết và tính bão hòa của liên kết.

Kết quả khảo sát ở bài toán phân tử hidro đã cho biết ở khoảng cách giữa 2 hạt nhân a và b mật độ xác suất tăng lên ứng với electron có spin đối song. Điều này có nghĩa là liên kết

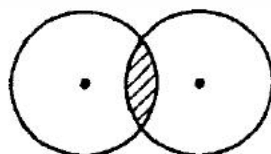
cộng hóa trị được hình thành là do sự xen phủ của 2 orbital hóa trị 1s của hidro tạo ra.

Phân tử hidro H_2 hình thành từ hai nguyên tử với spin đối song. Nếu ta thêm 1 nguyên tử hidro thứ 3 nữa vào 2 nguyên tử H trên thì sẽ xảy ra có 1 spin cùng chiều với 1 trong 2 electron. Kết quả là giữa 2 nguyên tử H có spin cùng chiều đẩy nhau, liên kết không hình thành. Như vậy, chỉ có phân tử H_2 mà không có phân tử H_3. Đó là tính bão hòa của liên kết cộng hóa trị.

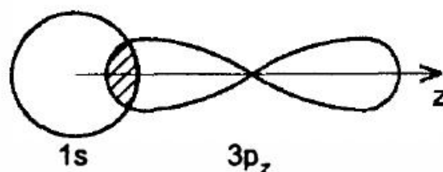
2. Nguyên lý xen phủ cực đại và tính định hướng của liên kết.

Xét sự hình thành liên kết trong các trường hợp sau:

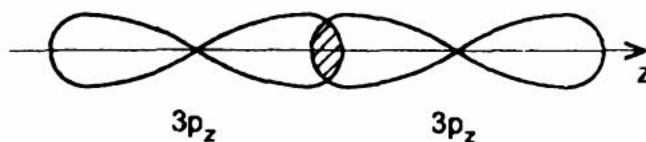
H_2: 1s
1s



HCl : 1s
~ $3s^2\ 3p^5$



Cl_2 : ~ $3s^2\ 3p^5$
~ $3s^2\ 3p^5$



Hình 8.4 **Sự hình thành liên kết trong các phân tử H_2, HCl, Cl_2**

Từ sơ đồ biểu diễn liên kết này ta thấy rõ liên kết giữa 2 nguyên tử càng bền khi mức độ xen phủ của các orbital càng lớn. Như vậy có một nguyên lý được xác lập: liên kết được phân bố theo một phương nào đó để sự xen phủ giữa các orbital tham gia liên kết đạt được giá trị cực đại. Đó là nguyên lý xen phủ cực đại.

Dựa trên nguyên lý này, đối với những phân tử đa nguyên tử, ví dụ trong phân tử H_2O, góc α tạo bởi 2 liên kết OH có giá trị bằng 104°30' (xem hình 8.5)

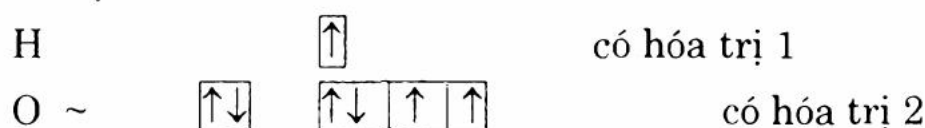
Để có góc α_{H_2O} xác định này, sự xen phủ giữa AO-1s của H và 2p của oxi phải hướng dọc theo trục liên kết OH. Điều này đã phản ánh đúng tính xen phủ định hướng của liên kết.

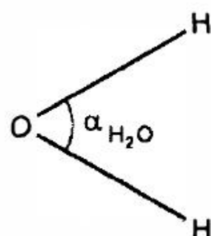
Tính định hướng của liên kết cũng có thể tìm thấy ở nhiều phân tử khác nhau như H_2S (92°) H_2Se (91°) ...

3. Thuyết VB và hóa trị của các nguyên tố.

Thông thường một liên kết được hình thành là do sự kết hợp của các electron độc thân để tạo thành cặp electron ghép đôi có spin toàn phần bằng không. Từ quan niệm này người ta có thể định nghĩa hóa trị của một nguyên tố bằng số electron độc thân của nguyên tử đó.

Ví dụ





Hình 8.5 **Sự hình thành liên kết trong phân tử H_2O**

Trong khá nhiều trường hợp các electron đã ghép đôi có thể chuyển từ một orbital thấp lên một orbital cao hơn khi bị kích thích nhưng với điều kiện là hiệu năng lượng giữa 2 orbital không quá chênh lệch (s → p; p → d). Do đó một nguyên tố có thể có nhiều hóa trị khác nhau. Ví dụ:



Một cách tổng quát, các hóa trị có thể của một số nguyên tố được ghi trong bảng 8.1

Bảng 8.1 **Qui tắc hóa trị spin áp dụng cho một số trường hợp**

Cột	Cấu hình eliectron ở trạng thái cơ bản	Cấu hình electron ở trạng thái kích thích	Hóa trị có thể có	Ví dụ	Ghi chú
1	ns^2		1	LiF	
2	ns^2		0	Be_2	
		ns^1np^1	2	BeH_2	
3	ns^2np^1		1	BH	
		ns^1np^2	3	BH_3	
4	ns^2np^2		2	CO	
		ns^1np^3	4	CH_4	
5	ns^2np^3		3	PCl_3	
		$ns^1np^3(n+1)s^1$	5	PCl_5	
6	ns^2np^4		2	H_2S	oxi chỉ có hóa trị 2 H_2O
		$ns^2np^3(n+1)s^1$	4	SF_4	
		$ns^1np^3(n+1)s^1(n+1)p^1$	6	SF_6	
7	ns^2np^5		1	HI	Fluo chỉ có hóa trị 1, HF
		$ns^2np^4(n+1)s^1$	3	ICl_3	
		$ns^2np^3(n+1)s^1(n+1)p^1$	5	IF_5	
		$ns^1np^3(n+1)s^1(n+1)p^2$	7	IF_7	
8	ns^2np^6	Cấu hình electron rất bền vững, vì vậy trong trường hợp này, các nguyên tử không có khả năng tham gia tạo liên kết để thành phân tử.			

Áp dụng qui tắc hóa trị vừa nêu chúng ta đã giải thích được hóa trị của nhiều nguyên tố. Tuy vậy, trong một số trường hợp qui tắc này không được nghiệm đúng.

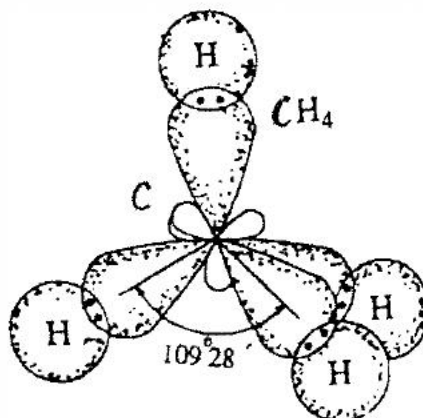
Ví dụ hóa trị đặc trưng cho Fe và Cr là 3 không giải thích được. Sở dĩ có điều này là vì qui tắc hóa trị spin không dựa trên cơ sở tính toán định lượng giá trị E, đại lượng chủ yếu quyết định sự hình thành và độ bền của liên kết.

VIII.3 Thuyết lai hoá

VIII.3.1 Khái niệm về sự lai hoá

Chúng ta xét quá trình hình thành liên kết trong phân tử CH_4. Cấu hình electron của H là: 1s. Cấu hình electron của cácbon ở trạng thái kích thích là $1s^2\ 2s^1 2p^3$. Sự xen phủ của 1AO - 2s và 3AO - 2p của nguyên tử C đối với 4AO - 1s của nguyên tử hidro trong phân tử CH_4 đã dẫn tới hình thành 2 loại liên kết C-H khác nhau: 1 liên kết C-H s-s và 3 liên kết C-H s-p.

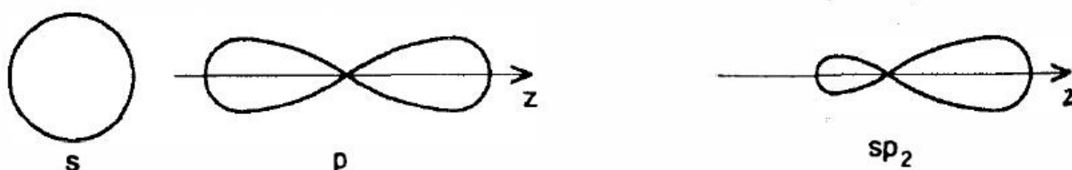
Tuy nhiên, thực nghiệm chỉ ra rằng 4 liên kết C-H trong CH4 là hoàn toàn như nhau và được định hướng đôi một với nhau thành những góc 109°28' theo các phương từ tâm đến 4 đỉnh của một tứ diện đều (xem hình 8.6)



Hình 8.6 **Sự hình thành liên kết trong phân tử CH_4**

Để giải thích sự hình thành các liên kết C-H trong phân tử CH_4, Slater và Pauling đã đề ra thuyết lai hoá.

Theo thuyết lai hoá, trước khi hình thành 4 liên kết C-H, thì 1AO-2s và 3AO-2p của cácbon trộn lẫn vào nhau tạo ra 4AO-sp^3 hoàn toàn như nhau. 4AO này gọi là các AO đã lai hóa (hình 8.6)



Các AO đã lai hóa của C sẽ xen phủ với AO-1s của H mạnh hơn (độ xen phủ lớn hơn) dẫn đến liên kết C-H bền vững hơn.

Từ những điều trình bày trên đây ta rút ra:

- Trạng thái lai hóa là trạng thái suy biến, các orbital lai hoá là những tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử.

- Trạng thái lai hóa xuất hiện khi hiệu các mức năng lượng của các orbital nguyên tử không khác nhau nhiều .

III.3.2 Các dạng lai hoá.

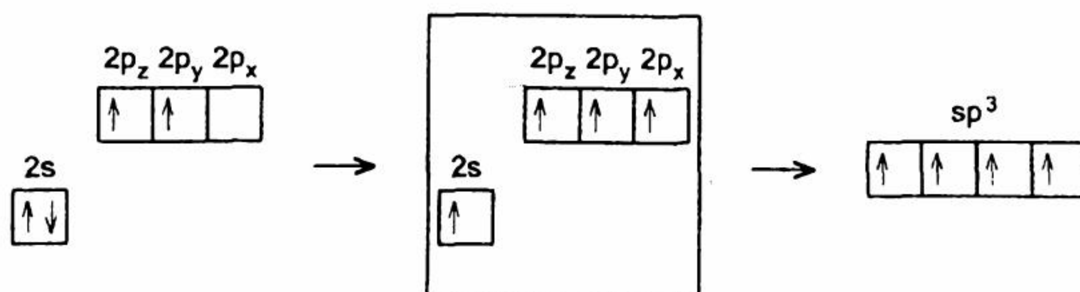
Có nhiều dạng lai hóa khác nhau

Ta xét các dạng lai hóa chính

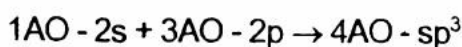
1. Lai hóa sp^3 (lai hóa tứ diện).

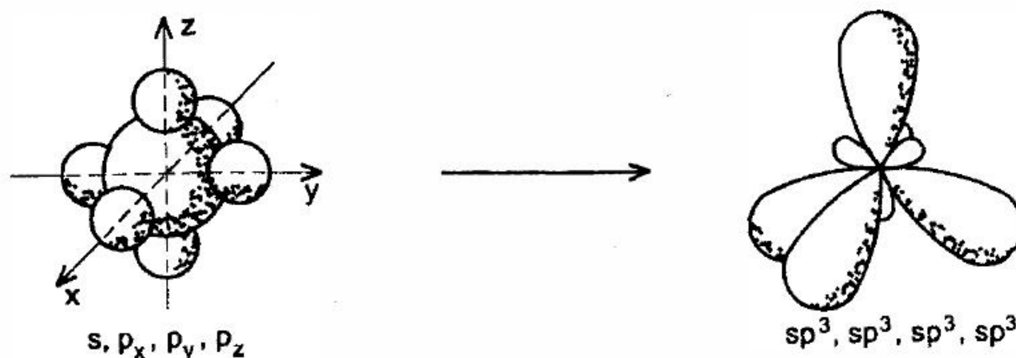
Một AO-s trộn với 3AO-p tạo ra 4 AO-sp^3 định hướng theo phương từ tâm đến 4 đỉnh của hình tứ diện (xem hình 8.7)

Ví dụ phân tử CH_4



Trạng thái cơ bản của C Trạng thái kích thích của C* Trạng thái lai hóa của C (sp^3)





Hình 8.7 **Lại hóa sp^3**

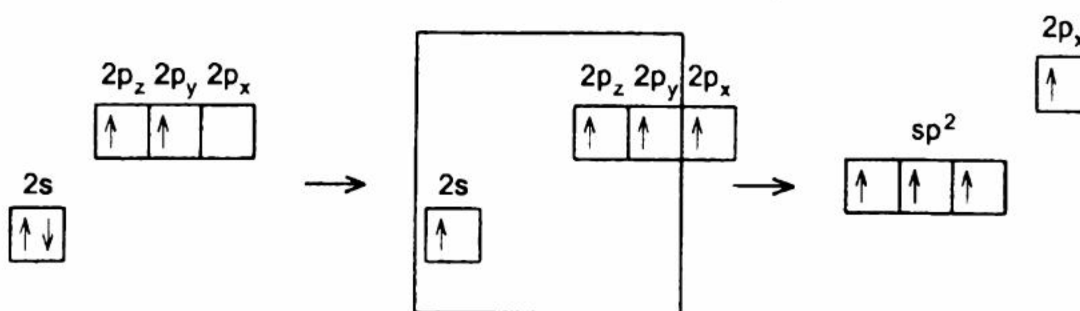
Các AO-sp^3 thu được xen phủ trực tiếp với AO-1s của H tạo ra liên kết C-H bền vững như nhau trong phân tử CH_4.

Một cách hoàn toàn tương tự, người ta cũng đã chứng minh được nguyên tử oxy trong H_2O hay nitơ trong NH_3 cũng ở trạng thái lai hóa sp^3.

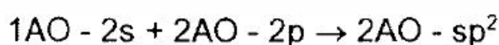
2. Lai hóa sp^2 (lai hóa tam giác)

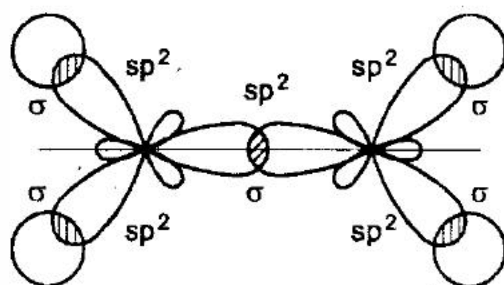
Một AO-s trộn với 2AO-p tạo ra 3 AO-sp^2 nằm trong một mặt phẳng hợp với nhau 1 góc — 120° (xem hình 8.8)

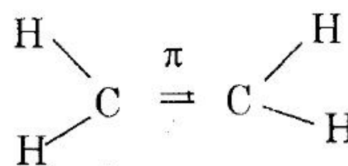
Ví dụ phân tử C_2H_4



trạng thái cơ bản của C   Trạng thái kích thích của C*   Trạng thái lai hóa của C (sp^2)





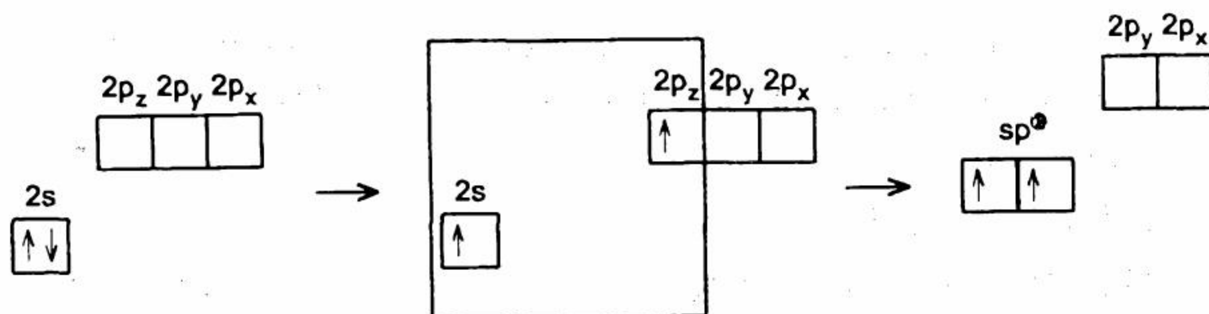


Hình 8.8 **Lai hóa sp^2**

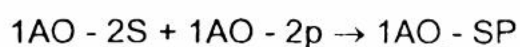
3. Lai hóa sp (lai hóa thẳng)

Một AO-s trộn với 1 AO-p tạo thành 2AO-sp nằm thẳng hàng với nhau nhưng hướng về hai phía đối nhau (xem hình 8.9)

Ví dụ BeH_2



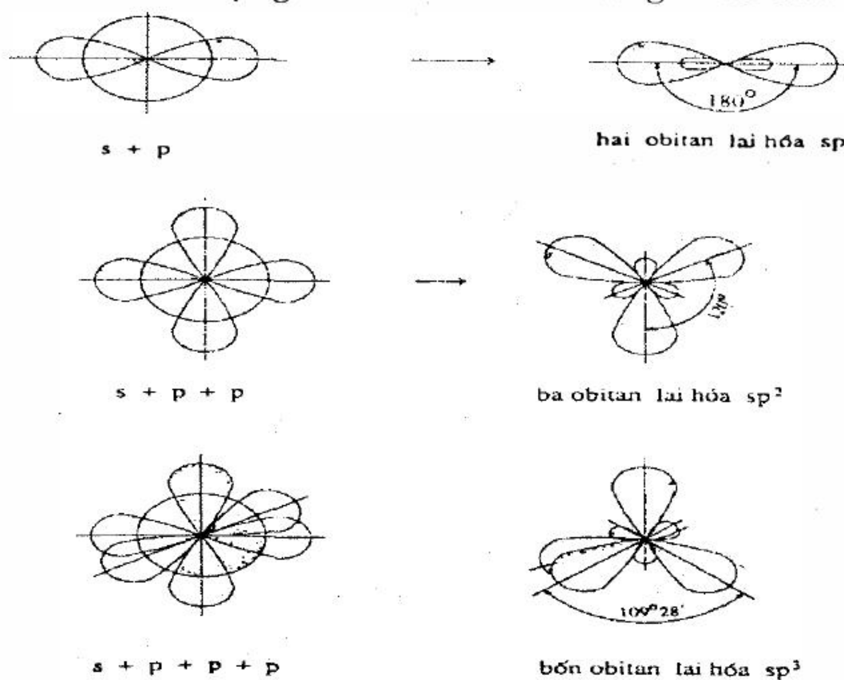
trạng thái cơ bản của Be   Trạng thái kích thích của Be   Trạng thái lai hóa của Be





Hình 8.9 **Lai hóa sp**

Ta có thể tóm tắt 3 dạng lai hóa nói trên bằng hình ảnh sau đây:



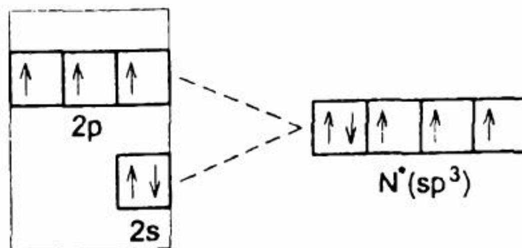
Các dạng lai hóa khác như dsp^2 hay d^2sp^3 chúng ta sẽ đề cập sau ở chương liên kết trong phức chất.

Dựa vào lí thuyết lai hóa người ta có thể giải thích được sự hình thành liên kết của khá nhiều hợp chất vô cơ và hữu cơ.

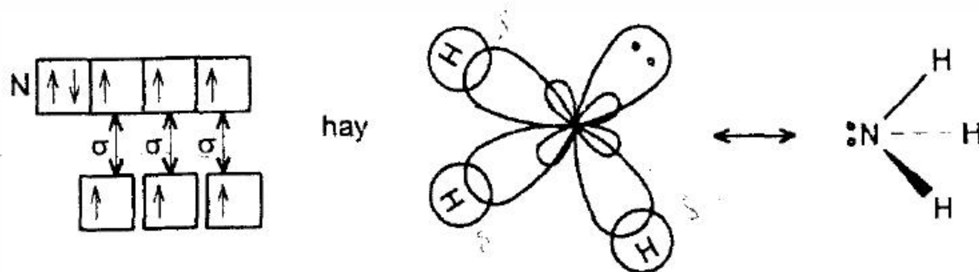
Ví dụ 1: - Xét phân tử NH_3

Cấu hình electron của N: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

Sự lai hóa của N là sp^3



3 electron ở 3 AO lai hóa của N sẽ xen phủ với 3AO của H tạo ra 3 liên kết σ

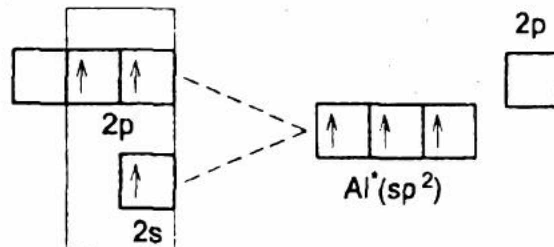


- Xét phân tử $AlCl_3$

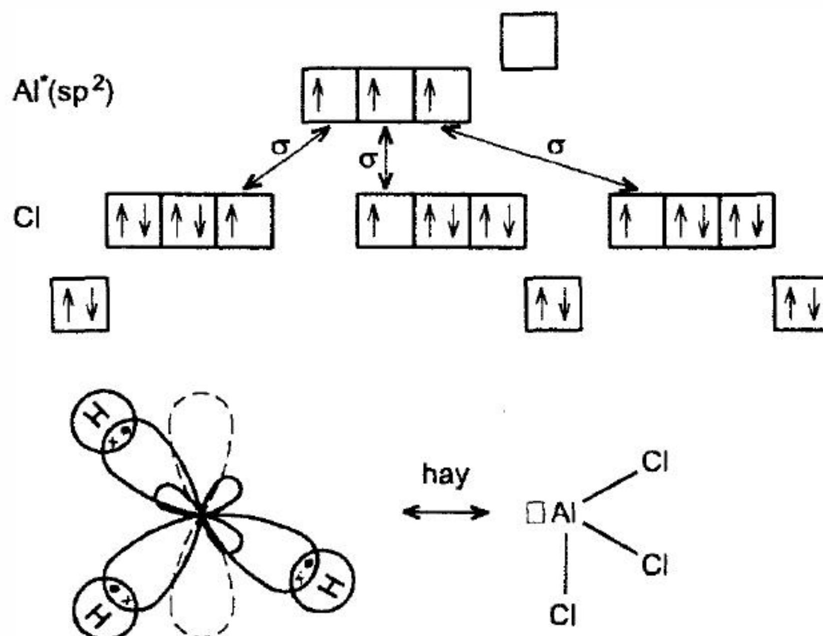
Cấu hình electron của Al: $1s^2 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$

Al* ở trạng thái lai hóa sp^2

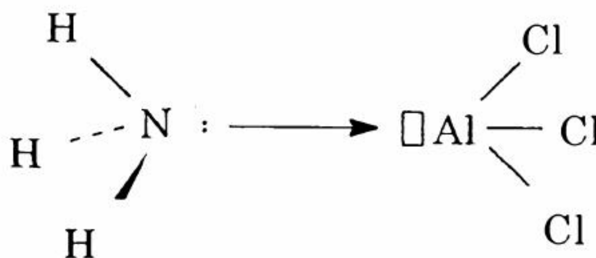
3 electron độc thân ở 3 AO Al* (sp^2) sẽ xen phủ ví 3AO-3p của Cl



để tạo ra 3 liên kết σ theo sơ đồ sau:

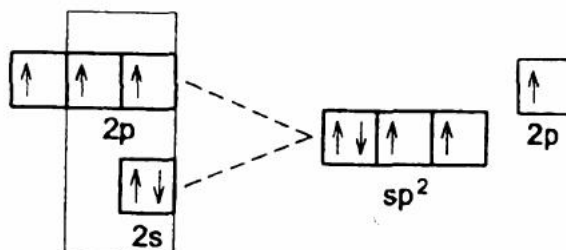


- Ở NH_3 có cặp electron không phân chia dễ dàng đi vào AO trống 3p của Al để hình thành liên kết cho nhận:



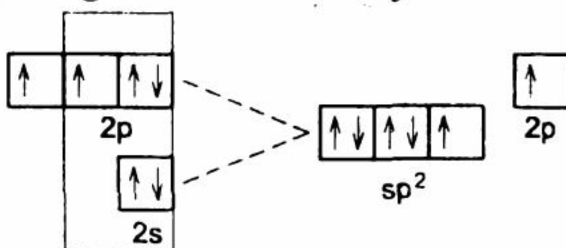
Ví dụ 2: Xét ion NO_3^-

N: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

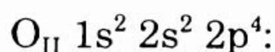


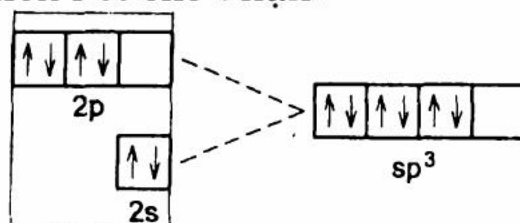
Oxi thứ 1 sẽ có lai hóa sp^2 vì giữa N và oxi này có liên kết π

O_I: $1s^2\ 2s^2\ 3p^4$

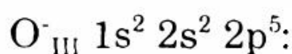


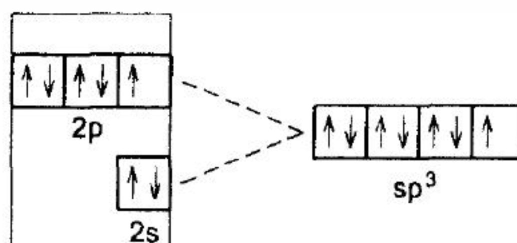
Oxi thứ 2 có sự sắp xếp lại electron tạo ra 1 AO trống để nhận đôi electron làm thành liên kết cho nhận.


O_{II} $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$:

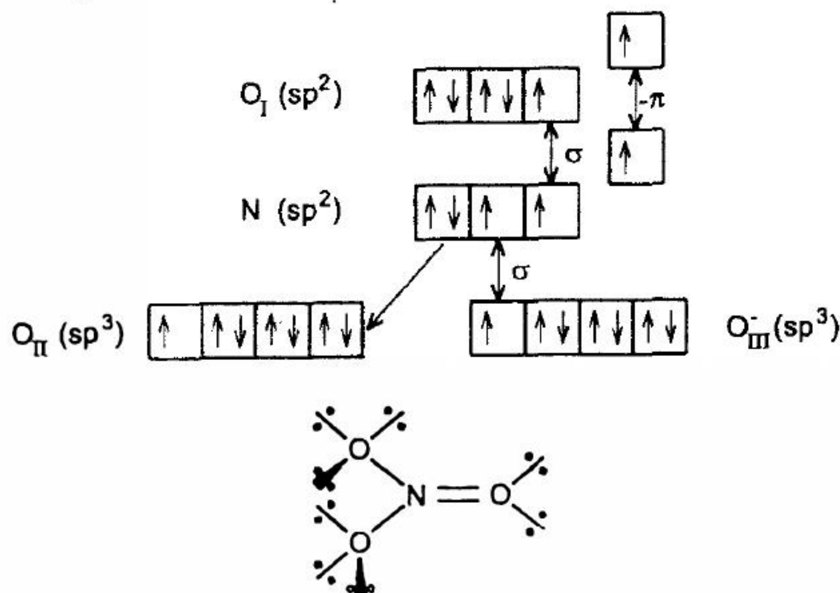


oxi thứ 3 nhận thêm 1 electron có cấu hình:

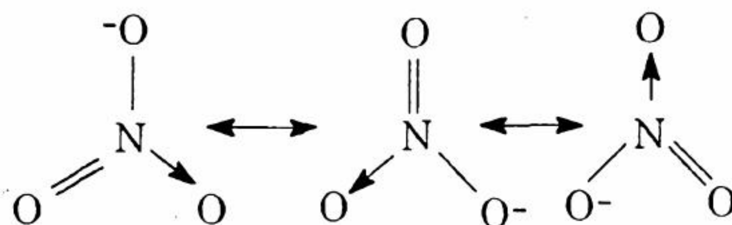

O^-_{III} $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$:



Sơ đồ chung



Các dạng hỗ biến



Ví dụ 3: Xét phân tử $H_3C_1 - C_2 \equiv N$

Một cách hoàn toàn tương tự ta có thể biểu diễn sự hình thành liên kết trong phân tử này theo thuyết lai hoá:

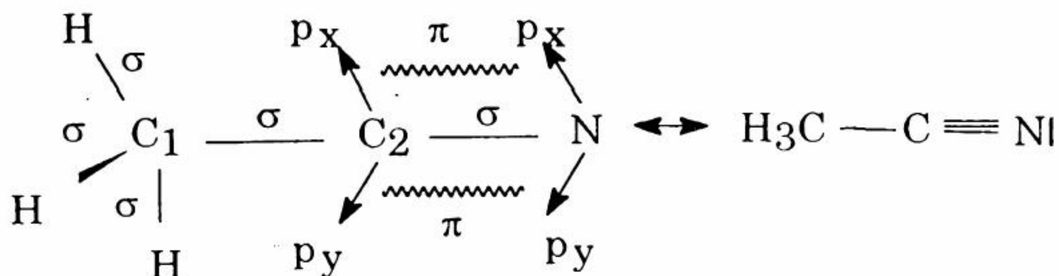
H: 1s

$C_1^*(sp^3)1s^2 2s2p^3$

$C_1^*(sp)1s^2 2s2p^3$

$N(sp)1s^2 2s^2 2p^3$

hay



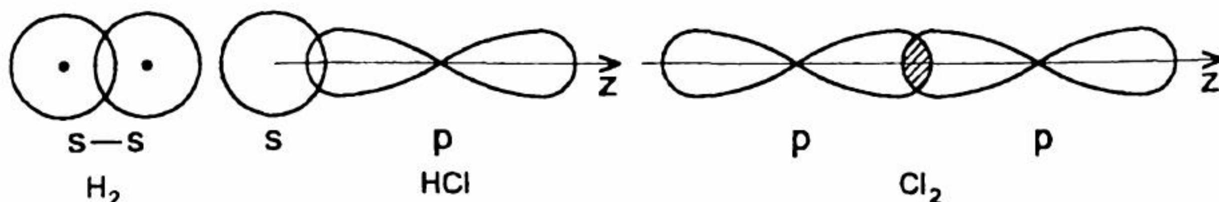
VIII.4 Liên kết σ và π

Các dạng liên kết σ và π trong hóa học đã góp phần giải tích bản chất của liên kết cộng hóa trị. Các dạng này phụ thuộc vào tính đối xứng, sự phân bố mật độ electron của các AO đối với trục liên kết. Ta xét một số dạng.

VIII.4.1 Liên kết σ

Liên kết σ là liên kết được hình thành khi các AO tham gia liên kết xen phủ dọc theo trục liên kết. Có thể nói liên kết này có đối xứng quay quanh trục liên kết (xem hình 8.10)

Ví dụ:

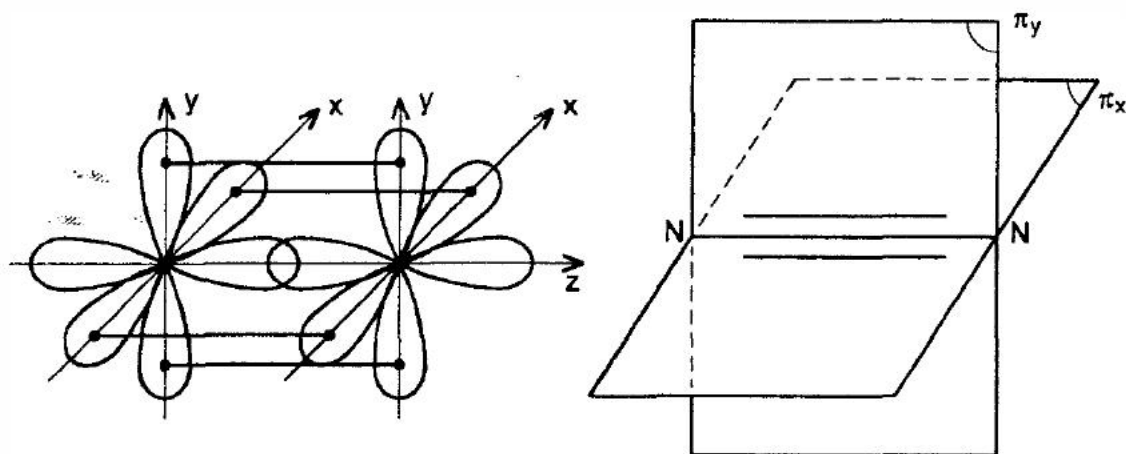


Hình 8.10 **Liên kết σ**

VIII.4.2 Liên kết π

Ngoài liên kết σ, trong quá trình hình thành liên kết ta còn thấy có sự xen phủ giữa các AO-p và AO-d ở 2 bên trục của liên kết. Vậy liên kết π là liên kết được hình thành do sự xen phủ các cặp AO-p hoặc AO-d, theo 2 bên trục liên kết và nằm trong mặt phẳng vuông góc với trục liên kết.

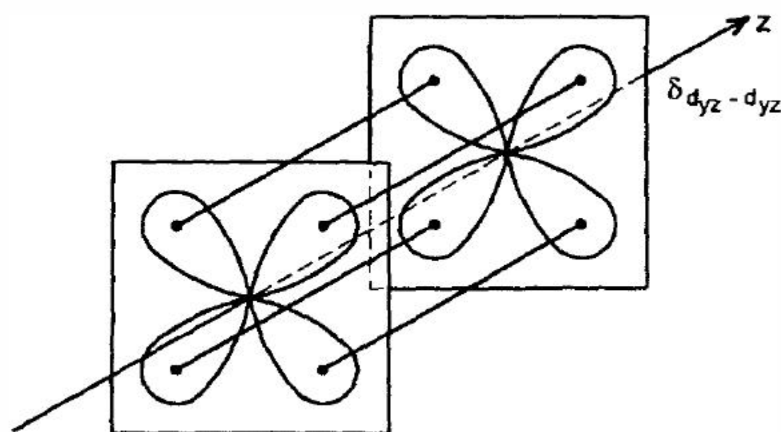
Ví dụ: phân tử N_2 (N ≡ N). Trong phân tử này, ngoài liên kết σ dọc theo trục liên kết còn có 2 cặp AO-p_x và AO-p_y. Từng cặp AO này có hướng song song sẽ xen phủ với nhau ở hai bên sườn trục liên kết tạo một liên kết gọi là liên kết π (xem hình 8.11)



Hình 8.11 **Liên kết π**

Liên kết σ và π là 2 dạng liên kết khá phổ biến, nhất là đối với các hợp chất hữu cơ. Ngoài 2 dạng liên kết này còn tồn tại dạng liên kết ít gặp hơn. Đó là liên kết δ.

Liên kết δ là liên kết được hình thành do 2 AO-d có 2 mặt đối xứng, thẳng góc với nhau và chứa trục liên kết xen phủ tạo nên. (xem hình 8.12)



Hình 8.12 Liên kết δ

Độ bền của các dạng liên kết này được xếp theo thứ tự năng lượng tăng dần.

$$E_\delta < E_H < E_\sigma$$

Những điểm trọng yếu chương 8

1. Thuyết VB chỉ rõ liên kết cộng hóa trị được hình thành là do đôi electron góp chung với mức độ xen phủ cực đại.

2. Bằng phương pháp VB, khi giải phương trình Schrödinger người ta đã tính được các giá trị E và ψ đã giải thích được các đặc thù của liên kết cộng hóa trị (tính định hướng, tính bão hòa của liên kết, hóa trị của các nguyên tố. ..)

3. Thuyết lai hóa cho phép giải thích được bản chất liên kết cộng hóa trị cho nhiều phân tử hữu cơ và phức chất:

+ Lai hóa sp^3 (tứ diện đều): 1AO-s + 3AO-p → 4AO-sp^3

+ Lai hóa sp^2 (tam giác): 1AO-s + 2AO-p → 3AO-sp^2

+ Lai hóa sp (thẳng): 1AO-s + 1AO-p → 2AO-sp

4. Liên kết σ và π đặc trưng cho liên kết cộng hóa trị.

+ Liên kết σ hình thành khi các AO tham gia liên kết xen phủ dọc theo trục liên kết.

+ Liên kết π hình thành do các AO xen phủ dọc theo 2 sườn của trục liên kết.

+ Liên kết σ bền hơn liên kết π.

Chương IX

PHƯƠNG PHÁP OBITAN PHÂN TỬ (LÝ THUYẾT MO)

IX.1 Các luận điểm cơ bản của phương pháp MO

Theo cơ học lượng tử, phương pháp MO dựa trên sự mở rộng khái niệm hàm sóng một electron cho trường hợp phân tử.

Trong phương pháp MO, người ta coi phân tử như một bộ khung mà ở đó có các hạt nhân và electron cấu thành. Trong trường hợp này ta không thể nói đến từng trạng thái riêng lẻ của electron mà chỉ có thể nói đến hàm ψ chính xác của hệ, song điều này không thể thực hiện được về mặt toán học. Để khắc phục, tương tự như trường hợp nguyên tử nhiều electron, người ta giả thiết là trong phân tử mỗi electron chuyển động trong một điện trường hiệu dụng trung bình nào đó gây ra bởi bộ khung gồm các hạt nhân và các electron còn lại. Cơ học lượng tử gọi bộ khung đó là trường tự hợp.

- Theo cách lập luận như trên, phương pháp MO có thể xác định được trạng thái riêng lẻ của electron chuyển động trong điện trường hiệu dụng của phân tử. Trạng thái đó được mô tả bằng một hàm sóng ψ gọi là MO. Nói cách khác, MO biểu thị trạng thái chuyển động của từng electron trong phân tử.

- Nếu trong nguyên tử, các electron chuyển động trong trường hiệu dụng đối xứng xuyên tâm thì trong phân tử các electron chuyển động trong trường hiệu dụng không đối xứng xuyên tâm mà có đối xứng phức tạp hơn tuỳ từng loại phân tử cụ thể.

- Phương pháp MO hoàn toàn tôn trọng các nguyên lý và qui tắc chung áp dụng cho nguyên tử (nguyên lý Pauli, nguyên lý vững bền, qui tắc Hund).

- Đối với phân tử có 2 nguyên tử cạnh nhau thì khi tổ hợp các AO sẽ được các MO định cư 2 tâm. Còn đối với phân tử nhiều nguyên tử khác nhau, sự tổ hợp các AO sẽ dẫn tới các MO không định cư nhiều tâm.

Để dễ dàng hình dung ta có thể làm phép so sánh khái niệm AO và MO

AO	MO
1. Hàm sóng ϕ (hàm AO) mô tả chuyển động của từng electron quanh trường đối xứng xuyên tâm của hạt nhân nguyên tử.	Hàm sóng ψ (hàm MO) mô tả chuyển động của mỗi electron trong trường hiệu dụng trung bình của các hạt nhân và các electron còn lại.
2. Các hàm AO xác định được từ việc giải phương trình sóng Schrödinger.	Các hàm MO tìm được do sự tổ hợp tuyến tính các hàm AO-ϕ. $\psi_{MO} = \sum_i c_i \phi_i$
3. Trên mỗi AO, ứng với một phân mức năng lượng xác định với kí hiệu s, p, d, f.	Electron trên từng MO, ứng với mức năng lượng xác định với các kí hiệu $\sigma, \pi, \delta, \phi$,
4. Việc điền electron vào AO hay MO đều tuân theo các nguyên lí, qui tắc (Pauli, vững bền, Hund)	

IX.2 Phương pháp tổ hợp tuyến tính

Hiện này phương pháp tổ hợp tuyến tính đang được sử dụng rộng rãi (viết tắt MO-LCAO- Molecular Linear Combination of Atomic orbitals). Nội dung của phương pháp này như sau: Trong phân tử, khi một electron chuyển động gần một hạt nhân nguyên tử nào đó thì lúc đó electron này sẽ chịu tác dụng chủ yếu của điện trường hạt nhân đó, còn tương tác giữa electron khảo sát đối với các hạt nhân và các electron còn lại là không đáng kể. Khi đó, một cách gần đúng toán học ta viết:

$$\psi \quad c_1\phi_1 + c_1\phi_2 + \ldots + c_n\phi_n = \sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i \qquad (9.1)$$

Điều kiện để các AO tổ hợp hiệu quả là:

- Các AO có năng lượng xấp xỉ nhau.
- Có một mức độ xen phủ rõ rệt.
- Các AO có tính đối xứng giống nhau.

Để minh họa cho phương pháp MO, ta xét trường hợp đơn giản nhất. Đó là ion phân tử hidro (H_2^+).

IX.3 Áp dụng phương pháp MO-LCAO cho ion phân tử hidro.

IX.3.1 Mô tả bài toán

Ion phân tử hidro H_2^+ bao gồm 2 proton và 1 electron có thể biểu diễn trên hình 9.1

Phương trình Schrödinger có dạng:

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (9.2)$$

Ở đây:
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + e^2\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}\right) \qquad (9.3)$$

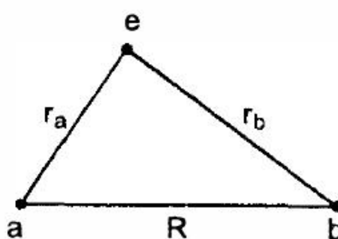
ψ là hàm obitan phân tử mô tả trạng thái 1 electron trong trường của 2 hạt nhân a và b. Hàm này có thể thu được từ sự tổ hợp tuyến tính của các AO ϕ_a và ϕ_b

$$\psi = c_1\phi_a + c_2\phi_b \qquad (9.4)$$

$$\phi_a \equiv 1s_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$$

$$\phi_b \equiv 1s_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$$

c_1 và c_2 - hệ số chuẩn hóa cần xác định.



Hình **9.1 Sơ đồ phân tử H_2^+**

Thay các giá trị $\hat{H}$ và ψ vào phương trình (9.2) rồi áp dụng phương pháp biến phân (một phương pháp phổ biến trong cơ học lượng tử) để giải ta sẽ thu được các giá trị E và ψ như sau:

$$E_+ = \alpha + \beta \qquad E_- = \alpha - \beta \tag{9.5}$$

$$\psi_+ = 1/\sqrt{2}(\phi_a + \phi_b) \qquad \psi_- = 1/\sqrt{2}(\phi_a - \phi_b) \tag{9.6}$$

Ở đây α - Gọi là tích phân Coulomb, nó biểu hiện sự tương tác tính điện giữa hạt nhân và electron.

β - Gọi là tích phân trao đổi, nó biểu hiện sự bền vững phụ thêm trên liên kết cộng hóa trị...

α và β đều nhận các giá trị âm do đó $E_+ < E_-$

Giá trị E và ψ có thể thu được từ việc giải phương trình Schrödinger theo phương pháp biến phân như sau:

1. Xác định E: Giả sử ψ_o tìm được là hàm MO mô tả chính xác trạng thái của electron trong phân tử ứng với mức năng lượng thấp nhất E_o. Trong thực tế, không thể có một hàm ψ_o nào mô tả thật chính xác trạng thái cơ bản của electron trong phân tử mà chỉ có thể tìm được hàm gần đúng ψ mà thôi.

Từ phương trình Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ ta nhân từ trái cả hai vế với hàm thử ψ và lấy tích phân trong toàn không gian ta có:

$$\psi\hat{H}\psi = \psi E\psi$$

Hay $$\int\psi\hat{H}\psi d\tau = E\int\psi^2 d\tau$$

$$E = \frac{\int\psi\hat{H}\psi d\tau}{\int\psi^2 d\tau} = \frac{\int(c_1\phi_a + c_2\phi_b)\hat{H}(c_1\phi_a + c_2\phi_b)d\tau}{\int(c_1\phi_a + c_2\phi_b)^2 d\tau}$$

Sau khi khai triển dẫn đến:

$$E = \frac{c_1^2\int\phi_a\hat{H}\phi_a d\tau + c_2^2\int\phi_b\hat{H}\phi_b d\tau + 2c_1c_2\int\phi_a\hat{H}\phi_b d\tau}{c_1^2\int\phi_a^2 d\tau + c_2^2\int\phi_b^2 d\tau + 2c_1c_2\int\phi_a\phi_b d\tau} \quad (9.7)$$

Các tích phân trong (9.7) được ký hiệu như sau:

$H_{aa} = \int\phi_a H\phi_a d\tau = H_{bb} = \int\phi_b H\phi_b d\tau$ - Tích phân Coulomb

$H_{ab} = \int\phi_a H\phi_b d\tau = H_{ba} = \int\phi_b H\phi_a d\tau$ - Tích phân trao đổi

$S_{ab} = \int\phi_a\phi_b d\tau$ - Tích phân xen phủ.

$\int\phi_a^2 d\tau = \int\phi_b^2 d\tau = 1$ vì ϕ_a , ϕ_b là hàm đã chuẩn hoá

$$E = \frac{c_1^2 H_{aa} + c_2^2 H_{bb} + 2c_1c_2H_{ab}}{c_1^2 + c_1^2 + 2c_1c_2S_{ab}} \quad (9.8)$$

Để có giá trị E cực tiểu thì $\frac{\partial E}{\partial c} = 0$

Thực hiện phép lấy đạo hàm của E theo c ta có:

$$\frac{\partial E}{\partial c} = 0 \Rightarrow E(2c_1 + 2c_2S_{ab}) = 2c_1H_{aa} + 2c_2H_{ab}$$

hay $$(H_{aa} - E)c_1 + (H_{ab} - S_{ab}E)c_2 = 0 \quad (9.9)$$

Một cách hoàn toàn tương tự khi lấy đạo hàm $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ ta có:

$$(H_{ab} - S_{ab}E)c_1 + (H_{bb} - E)c_2 = 0 \quad (9.10)$$

Kết hợp (9.9) và (9.10) ta có hệ phương trình tuyến tính thuần nhất

$$\begin{cases}(H_{aa} - E)c_1 + (H_{ab} - S_{ab}E)c_2 = 0 \\ (H_{ab} - S_{ab}E)c_1 + (H_{bb} - E)c_2 = 0\end{cases} \quad (9.11)$$

Điều kiện để hệ phương trình này có nghiệm khác không, nghĩa là $c_1 \neq c_2 \neq 0$, là định thức lập bởi các hệ số của ẩn số phải bằng không

$$D = \begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.12)$$

Định thức (9.12) gọi là định thức thế kỷ.

Trong ion phân tử hidro có 2 hạt nhân a và b như nhau nên:

$$H_{aa} = H_{bb} = \alpha$$

$$H_{ab} = H_{ba} = \beta$$

$$S_{ab} = S_{ba} = S$$

Do vậy định thức thế kỷ (9.12) được viết là

$$D = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.13)$$

Giải định thức (9.13) ta thu được:

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0 \quad (9.14)$$

Từ (9.14) ta thu được 2 nghiệm như sau:

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}; \qquad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (9.15)$$

Do S luôn luôn có giá trị bé hơn đơn vị vì vậy, một cách gần đúng, mẫu số ~1, biểu thức (9.15) có dạng

$$E_+ = \alpha + \beta \text{ và } E_- = \alpha - \beta \quad (9.16)$$

Các kết quả tính toán cho các tích phân α và β chỉ rõ chúng đều nhận các giá trị âm ($\alpha, \beta < 0$)

2. Xác định ψ

Muốn xác định ψ ở (9.4) ta cần tìm các hệ số c_1 và c_2. Hệ phương trình (9.11) có dạng chung là:

$$\begin{cases}(\alpha - E)c_1 + (\beta - SE)c_2 = 0 \\ (\beta - SE)c_1 + (\alpha - E)c_2 = 0\end{cases} \quad (9.17)$$

thay $E_+ = \alpha + \beta$ rút ra được $c_1 = c_2$

Bằng cách tương tự với $E_- = \alpha - \beta$ ta cũng có $c_1 = -c_2$

Biểu thức (9.4) có dạng:

$$\psi_+ = c(\phi_a + \phi_b) \text{ và } \psi_- = c(\phi_a - \phi_b) \quad (9.18)$$

Áp dụng điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng

$$\int \psi^2 d\tau = \int [c(\phi_a \pm \phi_b)]^2 d\tau = 1$$

Do ϕ_a, ϕ_b đã chuẩn hóa nên biểu thức này có dạng

$$c^2\left[\int \phi_a^2 d\tau + \int \phi_b^2 d\tau \pm 2\int \phi_a\phi_b d\tau\right] \text{ hay}$$

$$c^2(1 + 1 \pm 2S) = 1 \Rightarrow c = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}}$$

Vì $S << 1$ nên một cách gần đúng hệ số c là $\frac{1}{\sqrt{2}}$

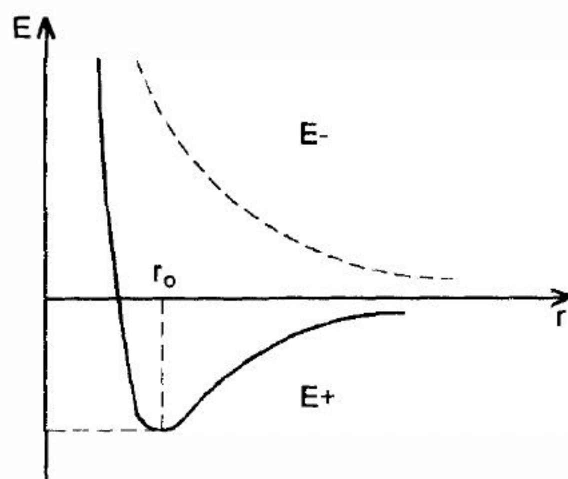
Như vậy hàm ψ sẽ có dạng sau:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a + \phi_b); \; \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a - \phi_b) \quad (9.19)$$

IX.3.2 Phân tích kết quả

1. MO liên kết và MO phản liên kết

Hai giá trị ψ_+ và ψ_- thu được tương ứng với hai mức năng lượng E_+ và E_-. Hai mức năng lượng này phụ thuộc vào khoảng cách r giữa hai nguyên tử, ta biểu diễn nó trên đồ thị (xem hình 9.2).



Hình 9.2 **Sự phụ thuộc của năng lượng E vào khoảng cách r trong phân tử H_2^+**

E_+ có một cực tiểu $r = r_o$ biểu thị liên kết được hình thành.

Trái lại, E_- luôn có giá trị lớn hơn E_+ không có cực tiểu năng lượng.

Người ta gọi MO ψ_+ ứng với E_+ là MO liên kết, còn MO ψ_- ứng với E_- là MO phản liên kết.

2. Sự phân bố mật độ electron theo trục liên kết.

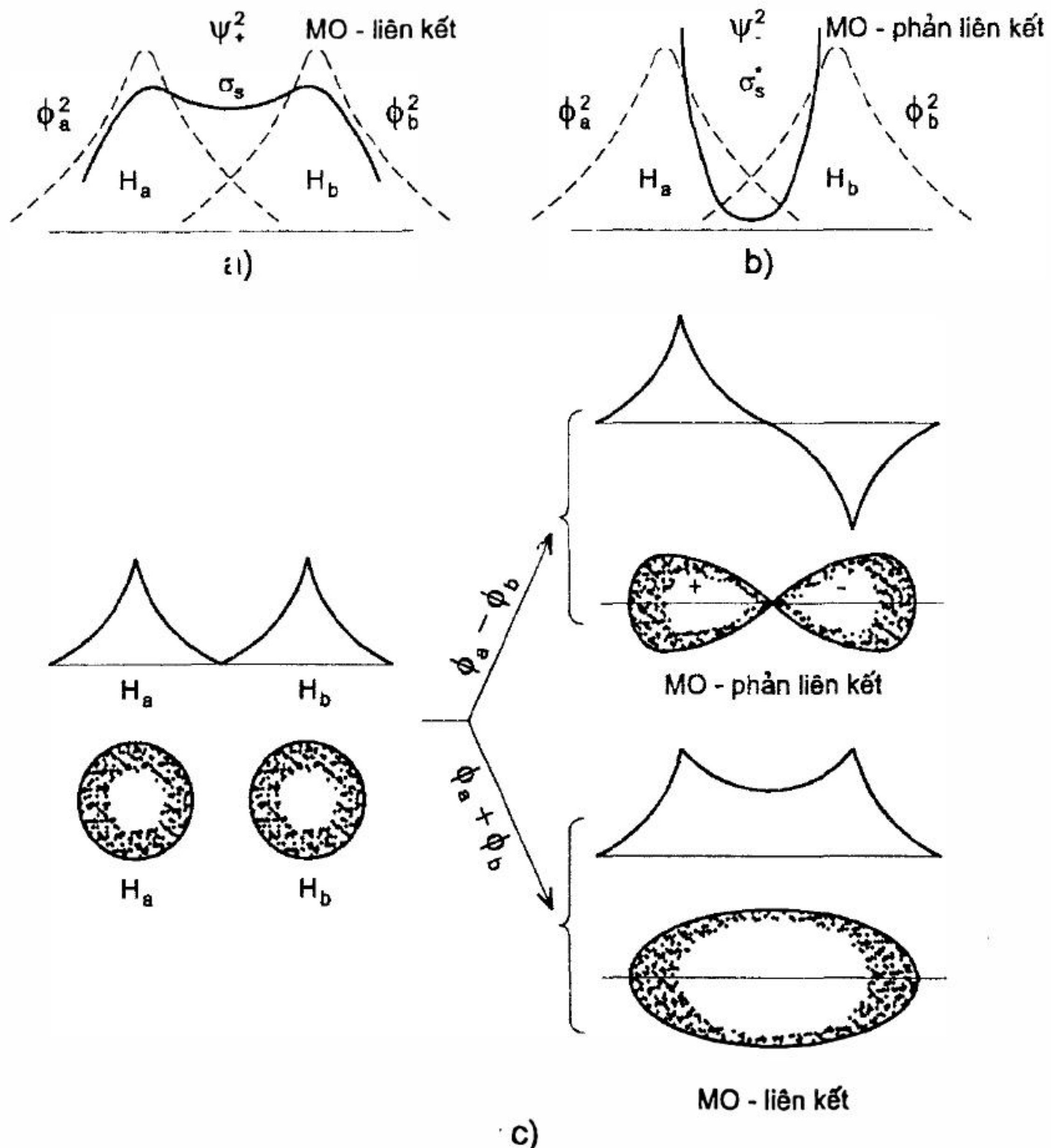
Giá trị ψ^2 chỉ mật độ xác suất có mặt của electron ở khoảng giữa hạt nhân a và b.

$$|\psi_+|^2 = \frac{1}{2}\left(\int\phi_a^2\,d\tau + \int\phi_b^2 d\tau + 2\int\phi_a\,\phi_b d\tau\right)$$
$$|\psi_-|^2 = \frac{1}{2}\left(\int\phi_a^2\,d\tau + \int\phi_b^2 d\tau - 2\int\phi_a\,\phi_b d\tau\right) \quad (9.20)$$

Từ (9.20), ta nhận thấy $|\psi_+|^2$ và $|\psi_-|^2$ chỉ khác nhau ở thành phần thứ 3: $\int\phi_a\phi_b d\tau$

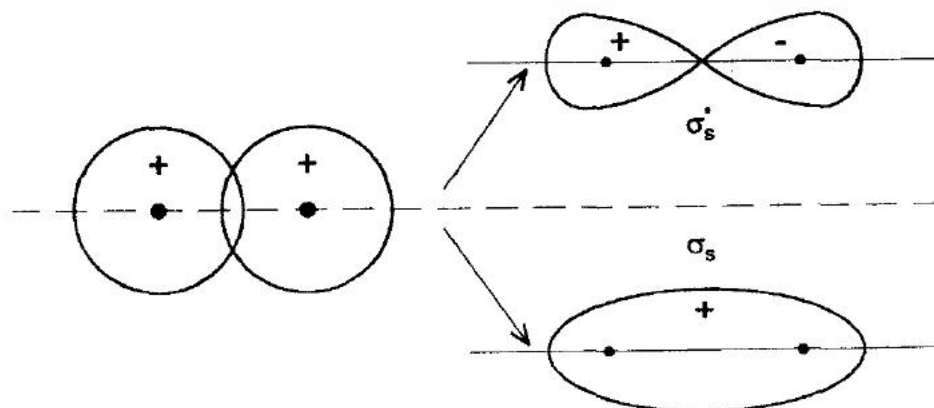
Đối với hàm ψ_+ có sự tăng mật độ xác suất giữa 2 hạt nhân a và b, nghĩa là khả năng hút electron hướng về tâm phân tử

tăng lên, còn lực đẩy tương hỗ giữa 2 hạt nhân giảm đi. Điều này dẫn đến sự bền vững năng lượng $E_+ < \alpha$ và liên kết được hình thành -MO liên kết được thiết lập (xem hình 9.3a). Ngược lại, đối với ψ_- mật độ xác suất giữa 2 hạt nhân giảm đi, tổng hợp khả năng đẩy và hút electron trong trường hợp này không tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành liên kết. Kết quả ta có MO phản liên kết (xem hình 9.3b). Tổng hợp những điều trình bầy trên đây ta có thể minh họa bằng giản đồ (xem hình 9.43c)



Hình 9.3 **Sự phân bố mật độ electron dọc theo trục liên kết để hình thành MO- liên kết và MO- phản liên kết**

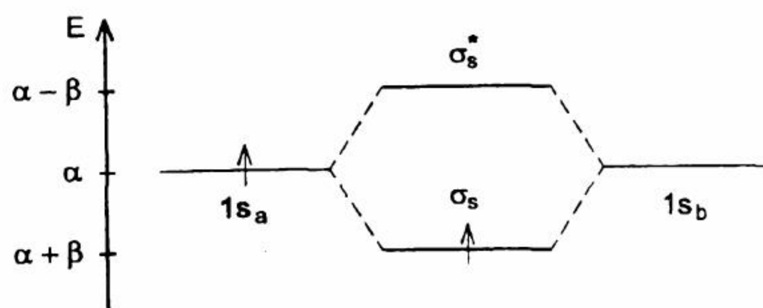
Trong ion phân tử hidro hai AO-s của H_a và H_b xen phủ với nhau để tạo thành MO liên kết: MO - σ_s và MO phản liên kết: MO - σ_s^* có thể biểu diễn theo sơ đồ sau (xem hình 9.4).



Hình 9.4 Sự xen phủ các AO-s

3. Giản đồ MO

Theo những điều đã nêu ở trên ta có thể biểu diễn giản đồ năng lượng các MO như sau:



Hình 9.5 Giản đồ năng lượng các MO

Giản đồ trên hình 9.5 chỉ ra rằng sự tổ hợp + của 2AO - 1s dẫn tới MO liên kết với mức năng lượng thấp kí hiệu là σ_{1s} (đơn giản là σ_s). Ngược lại sự tổ hợp - cho ta MO phản liên kết với mức năng lượng cao kí hiệu là σ_{1s}^* (hay σ_s^*).

IX.4 MO cho phân tử có hai hạt nhân giống nhau (A_2)

IX.4.1 Nguyên tắc chung

- MO được thiết lập là do sự tổ hợp tuyến tính các AO hóa trị (Các electron phân lớp ngoài cùng). Sự tổ hợp của n AO sẽ dẫn đến hình thành n MO.

- Các AO xen phủ lẫn nhau theo các điều kiện:

Có mức năng lượng xấp xỉ nhau.

Có khả năng xen phủ nhau ở một mức độ đáng kể.

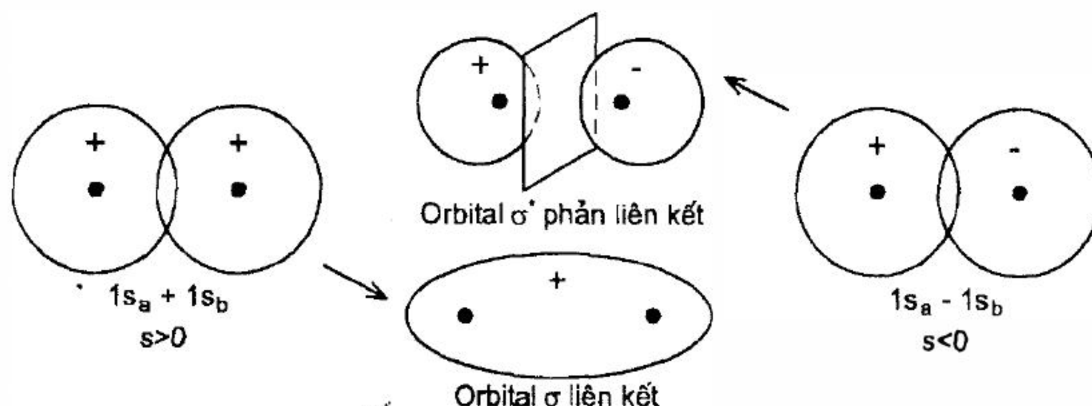
Có cùng tình đối xứng với trục liên kết. Nếu độ xen phủ càng lớn thì độ bền liên kết càng lớn.

- Tùy theo hướng xen phủ của các AO ta sẽ có:

Nếu 2 AO xen phủ dọc theo trục liên kết ta có các MO-σ.

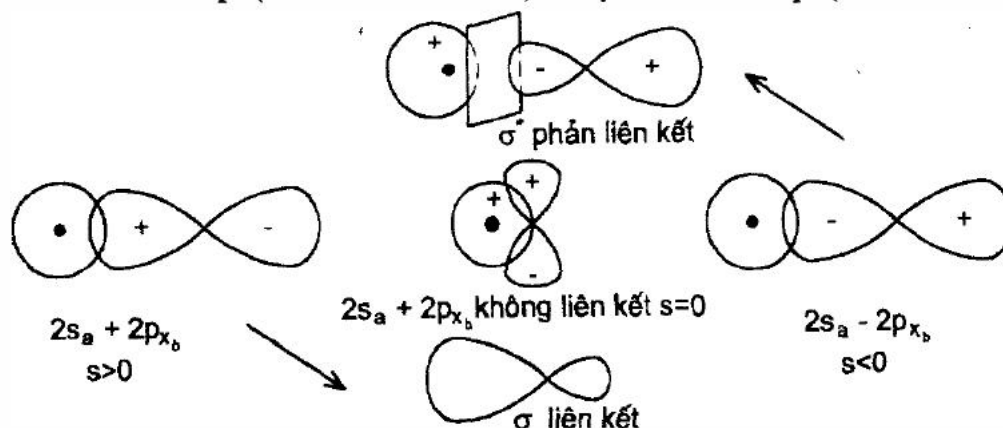
Nếu 2 AO xen phủ theo 2 bên sườn liên kết ta có các MO-π.

1. Orbital σ. Orbital này thu được nhờ sự xen phủ dọc theo trục đối xứng của 2 AO tương ứng. Ví dụ sự tổ hợp của 2 AO-s dẫn đến sự hình thành MO-σ liên kết và MO-σ* phản liên kết (hình 9.6a)

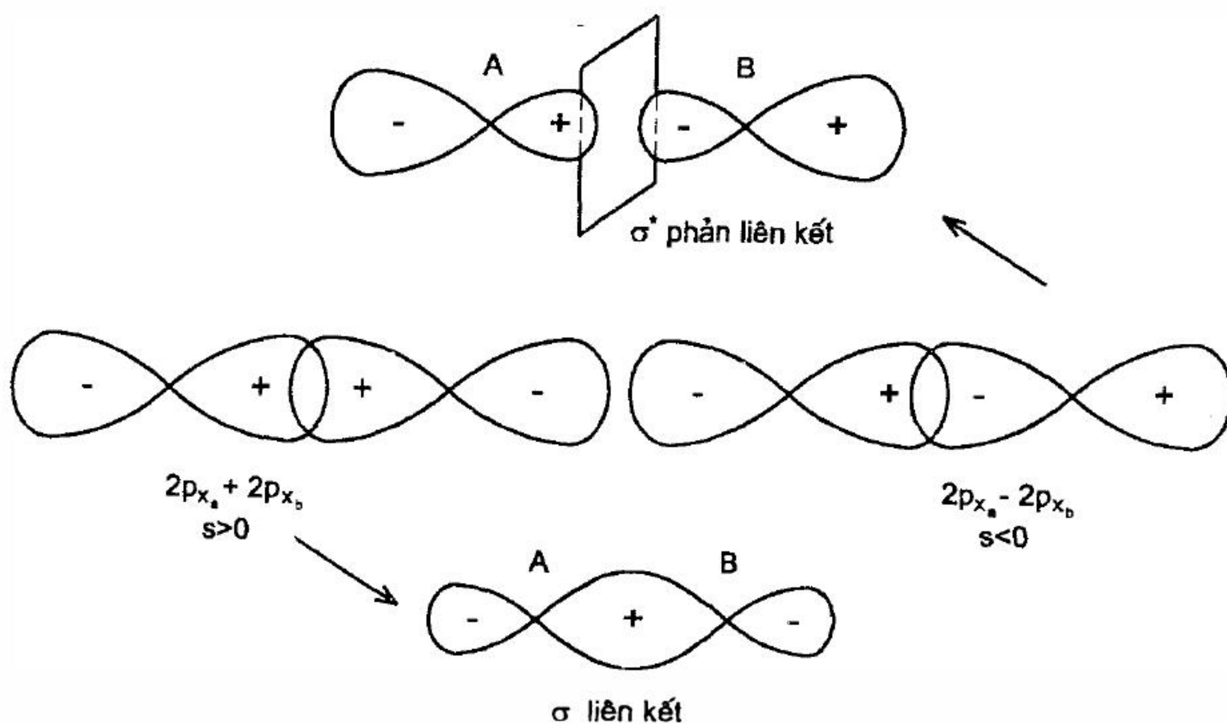


Hình 9.6a **Các MO-σ và MO-σ* hình thành từ 2AO-1s**

Các MO-σ và MO-σ* cũng có thể thu được bằng cách tổ hợp 1AO-s và 1AO-p (xem hình 9.6b) hoặc từ 2AO-p (xem hình 9.6c)

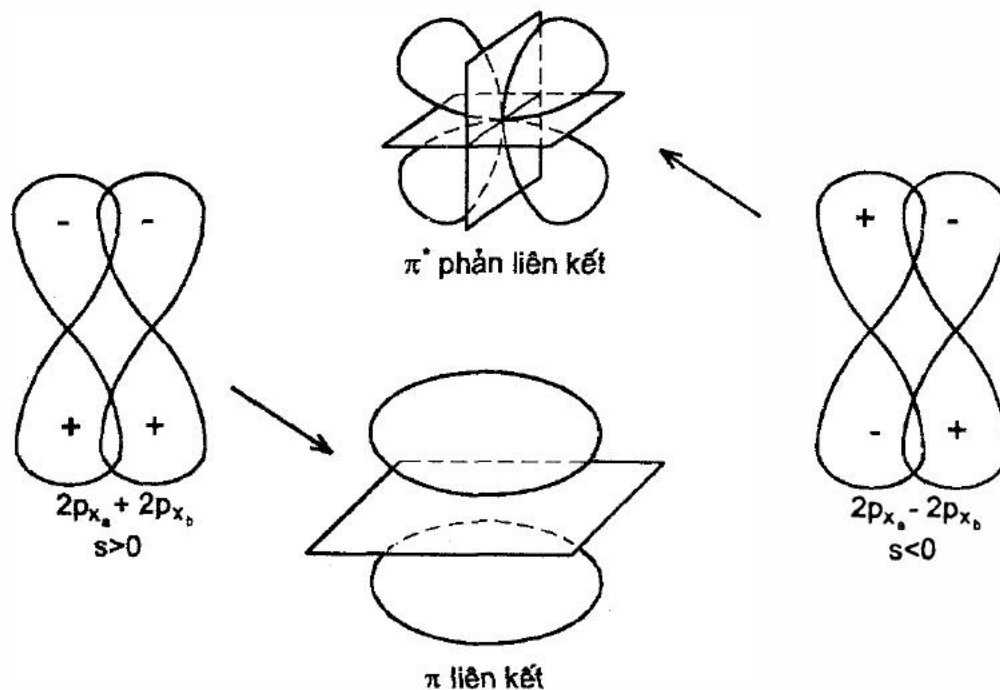


Hình 9.6b **MO-σ và MO-σ* từ AO-s và AO-p**



Hình 9.6c **MO-σ và MO-σ* từ 2AO-p**

2. Orbital π. 2 AO-p có khả năng xen phủ theo cạnh sườn của liên kết σ để tạo thành π-MO liên kết và π^* -MO phản liên kết (xem hình 9.7).



Hình 9.7 **Sự hình thành orbital phân tử π từ 2 AO-p**

Sự khác nhau giữa 2 mức năng lượng σ, σ* và π, π* được biểu diễn trên các giản đồ MO.

3. Giản đồ MO

Hình 9.8 biểu diễn giản đồ năng lượng MO cho các phân tử A_2 thuộc chu kỳ 2.

Đối với O_2, F_2 do 2 mức năng lượng s và p lớn không có tương tác nên giản đồ MO của chúng theo hình 9.8 (a)

Đối với các phân tử từ Li_2 đến N_2 có giản đồ MO là hình 9.8(b).

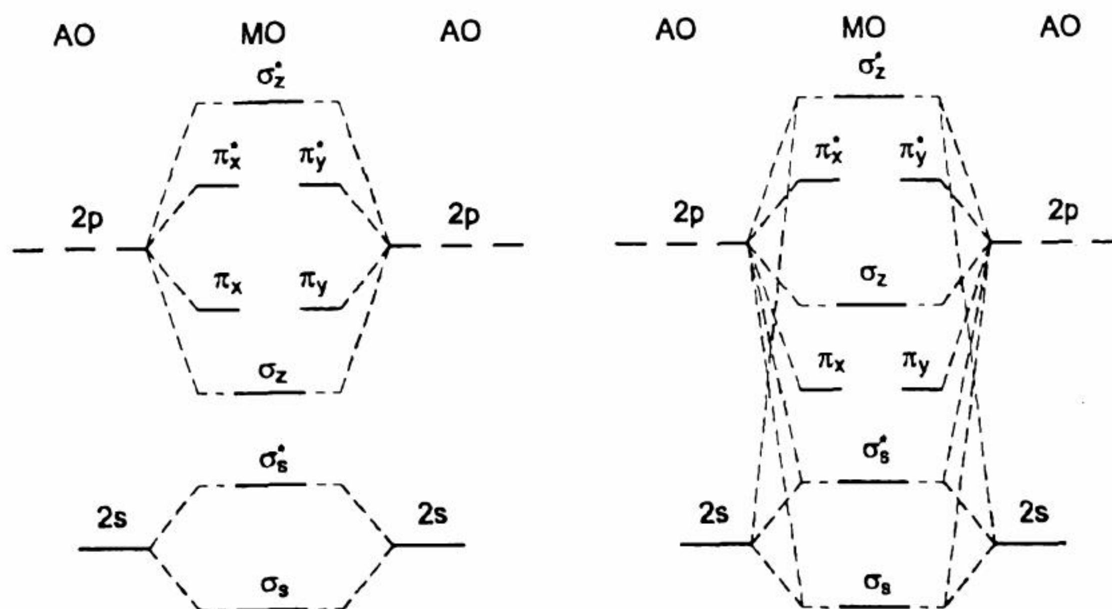
4. Số liên kết. Số liên kết N được xác định theo biểu thức:

$N = 1/2(n-n^*)$

n: Số electron chiếm các MO liên kết

n*: Số electron chiếm các MO phản liên kết.

Với cách tính này, số liên kết của ion phân tử hidrô bằng 1/2 vì chỉ có 1 electron duy nhất trên MO-σ (xem hình 9.5).



Hình 9.8 **Giản đồ MO**

Giữa AO-s và AO-p không có tương tác (a) Giữa AO-s và AO-p có tương tác (b)

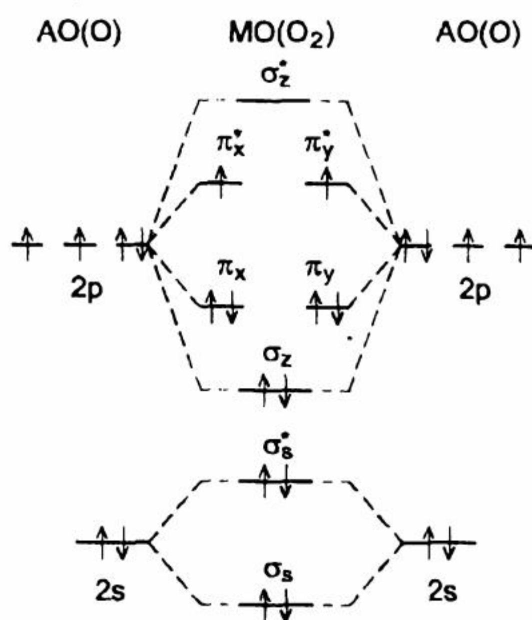
IX.4.2 Qui tắc sắp xếp các electron trên các MO

Sự phân bố các electron trên các MO dựa theo các qui tắc sau:

- Nguyên lý vững bền: các electron lần lượt được xếp vào các MO có năng lượng thấp trước.

- Nguyên lý Pauli: Trong 1 MO chỉ có thể có tối đa 2 electron có spin đối song với nhau.

- Qui tắc Hund: Khi electron ở trên MO có cùng mức năng lượng thì có xu hướng chiếm các MO sao cho số electron độc thân là lớn nhất.

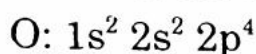


Hình **9.9** Giản đồ MO của O_2

Ví dụ: Xây dựng giản đồ MO cho phân tử O_2.

Việc xây dựng giản đồ MO thường theo các bước sau:

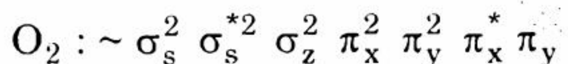
- Viết cấu hình electron của các nguyên tử trong phân tử


$$O: 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$$

Ở đây có 6 electron hóa trị lớp ngoài cùng tham gia trực tiếp tạo ra các MO liên kết và MO phản liên kết.

- Vẽ giản đồ và điền các electron vào các MO tương ứng theo các qui tắc, nguyên lý đã nói ở trên.

- Viết cấu hình electron của phân tử được xây dựng O_2



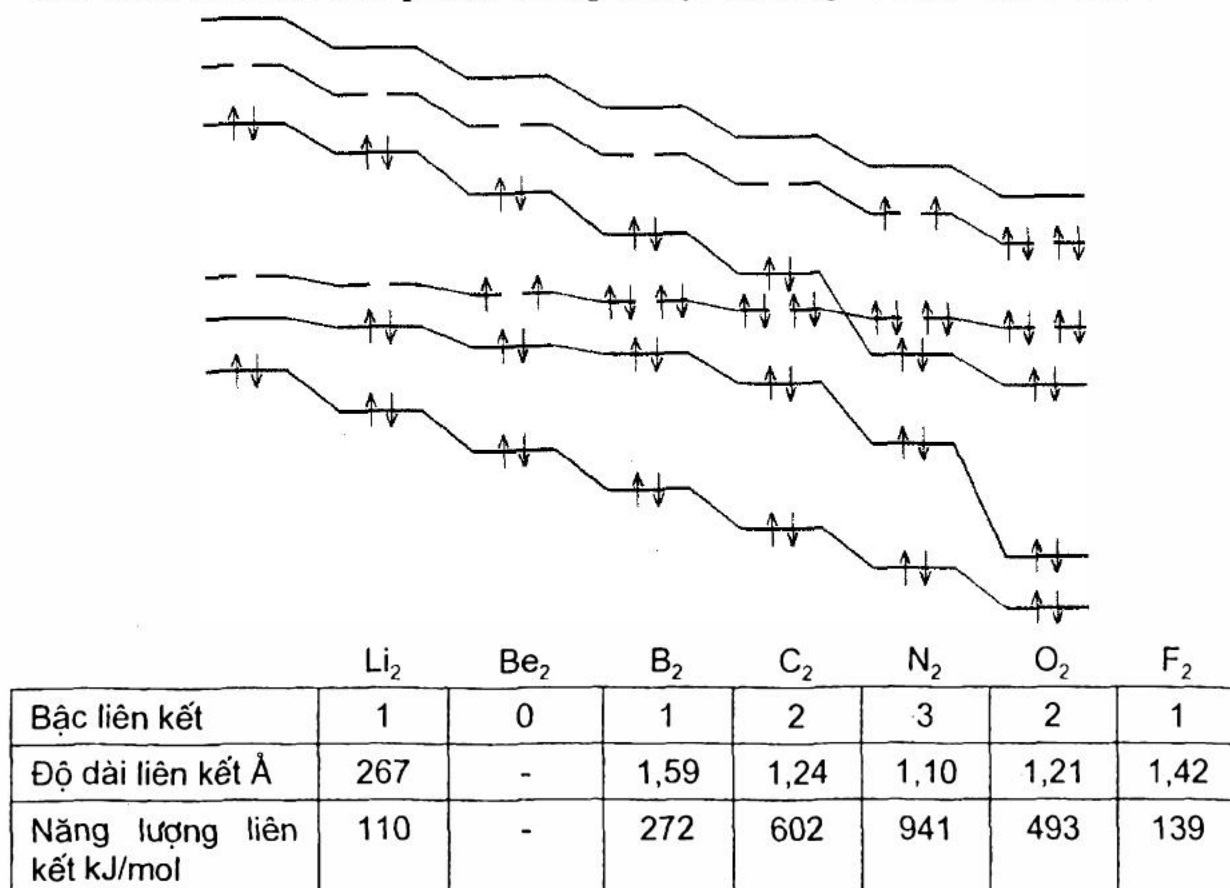
$$O_2 : \sim \sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ \sigma_z^2\ \pi_x^2\ \pi_y^2\ \pi_x^*\ \pi_y$$

- Tính số liên kết và nhận xét kết quả.

$$N_{O_2} = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2$$

Chúng ta nhận thấy rằng trên giản đồ MO có 2 electron độc thân. Điều đó chứng tỏ phân tử O_2 có tính thuận từ. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm mà trước đó các lý thuyết khác không giải thích nổi. Đó cũng là một thành công của thuyết MO. Để biểu diễn tính thuận từ của O_2 người ta có thể biểu diễn công thức cấu tạo của O_2: $\bar{\underline{O}} - \bar{\underline{O}}$

Ta có thể tóm tắt giản đồ MO và 1 số đặc trưng quan trọng của liên kết cho các phân tử A_2 thuộc chu kỳ 2 trên hình 9.10



	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Bậc liên kết	1	0	1	2	3	2	1
Độ dài liên kết Å	267	-	1,59	1,24	1,10	1,21	1,42
Năng lượng liên kết kJ/mol	110	-	272	602	941	493	139

Hình 9.10 **Giản đồ MO cho phân tử A_2 của chu kỳ 2.**

IX.5. MO cho phân tử có hai hạt nhân khác nhau (AB).

IX.5.1 Mở đầu

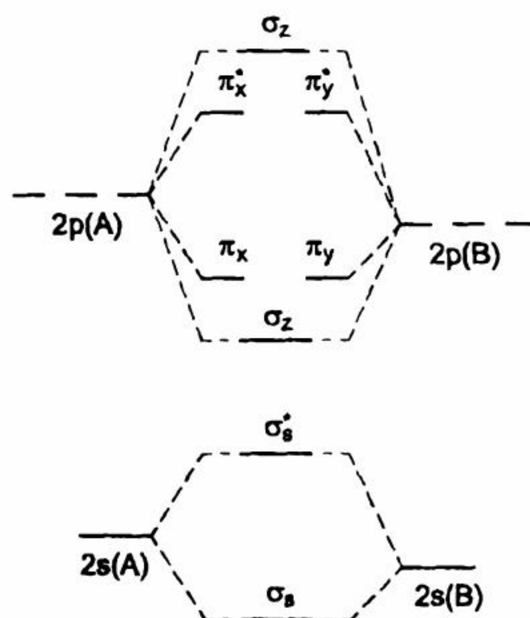
- Về nguyên tắc cách xây dựng các MO đối với phân tử dạng AB hoàn toàn giống với phân tử dạng A_2.

- Tuy nhiên, do trong phân tử AB, các AO có tính đối xứng khác nhau nên phần xen phủ để tạo thành MO là khác nhau. Vì vậy chỉ có các AO có cùng tính đối xứng mới tham gia tạo liên kết.

- Trong hai nguyên tử A và B thì nguyên tử nào có độ âm điện hơn sẽ có mức năng lượng AO bền hơn và được biểu diễn thấp hơn trên giản đồ MO.

XI.5.2 Dạng MO tổng quát.

Xuất phát từ các nguyên tắc nêu trên, ta có thể lập giản đồ MO cho phân tử AB như sau. Giả sử B có độ âm điện lớn hơn A (Xem hình 9.11)



Hình 9.11 Giản đồ MO của phân tử AB.

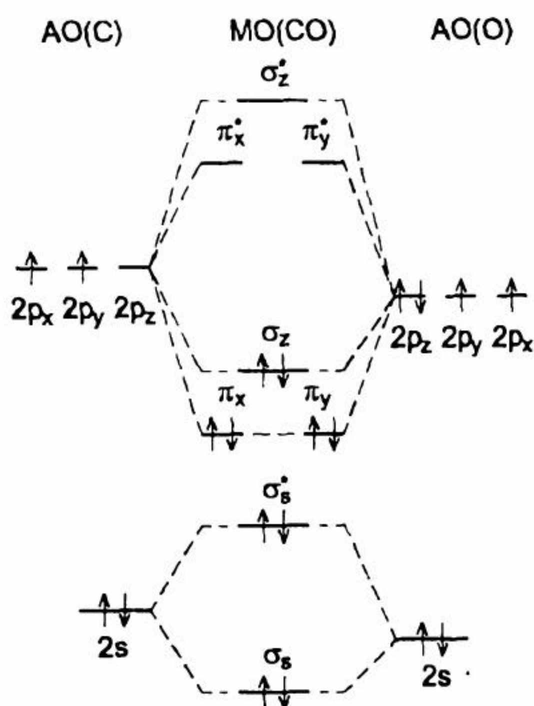
Ví dụ 1: Xây dựng giản đồ MO cho phân tử CO

Cũng dựa vào các bước như trường hợp lập giản đồ MO cho dạng A_2

C (Z= 6): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$.

O (Z = 8): $1\ s^2\ 2s^2\ 2p^4$.

Trong phân tử CO có 10 e hóa trị tham gia trực tiếp tạo thành các MO $\chi_o > \chi_C$



Hình ***9.12*** **Giản đồ MO của CO**

Từ giản đồ MO được xây dựng (Xem hình 9.12) ta có cấu hình electron của CO là:

$$\sim \sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ \pi_x^2\ \pi_y^2\ \sigma_z^2$$

$$N_{CO} = \frac{1}{2}(6 - 0) = 3$$

Ta nhận thấy trong phân tử CO có 1 liên kết σ và 2 liên kết π không có electron độc thân nên phân tử CO có tính nghịch từ.

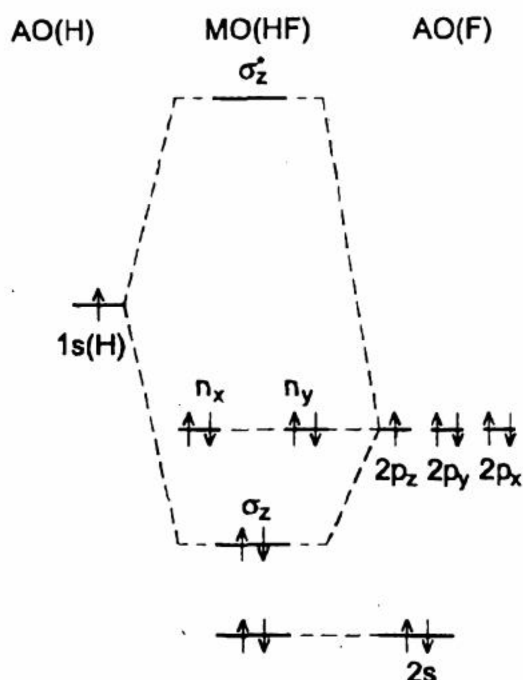
Ví dụ 2: Xây dựng giản đồ MO cho phân tử HF

AO của H là 1s

AO của F là $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$. ($\sim 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z$)

Trong phân tử này có 8 electron hóa trị tham gia tạo các MO. $\chi_F > \chi_H$. Do mức năng lượng 1s của H lớn hơn mức năng lượng 2s của F nhiều lần nên thực tế có thể xem AO-2s (F) không tham gia tổ hợp tuyến tính với AO-1s (H). Trong 3AO-p của F chỉ có AO-$2p_z$ có cùng tính đối xứng với AO-1s của H nên khi tổ hợp tuyến tính của 2 AO này dẫn tới tạo thành MO-σ_z và M)- σ_z*.

Các AO-$2p_x$, $2p_y$ thẳng góc với AO-1s của hidro nên chúng không tổ hợp để tạo MO. Trên giản đồ, chúng là các MO không liên kết được ký hiệu là n_x và n_y (xem hình 9.13)



Hình 9.13 **Giản đồ MO của HF.**

Cấu hình electron của HF: $\sim \sigma_z^2\ n_x^2\ n_y^2$

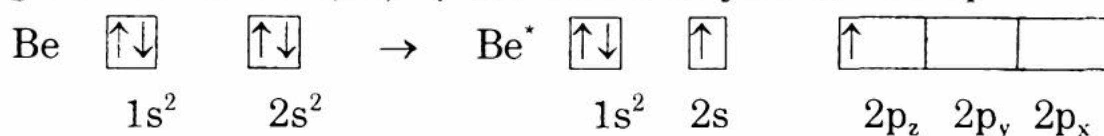
IX.6 MO cho phân tử có nhiều nguyên tử.

Về nguyên tắc, việc xây dựng giản đồ MO cho phân tử nhiều nguyên tử cũng giống như trường hợp phân tử hai nguyên tử. Ở đây, các nguyên lý, qui tắc chung áp dụng để tạo dựng các MO đều được tôn trọng. Chúng ta xét một số trường hợp có tính đại diện.

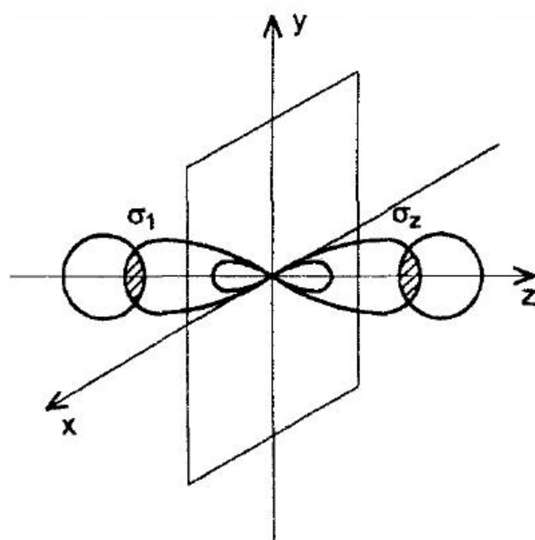
XI.6.1 MO cho phân tử có các liên kết định cư.

1. Phân tử 3 nguyên tử dạng AB_2 thẳng

Xét phân tử BeH_2. Khi hình thành liên kết thì 2 electron ở trạng thái cơ bản $2s^2$ (Be) bị kích thích chuyển lên AO-2p



Hai electron ở AO-2s và AO-$2p_z$ sẽ trộn vào nhau để tạo ra 2 AO lai hóa sp ký hiệu là AO-d_1 và AO-d_2. Hai AO lai hóa vừa hình thành sẽ xen phủ dọc theo trục z với hai AO-1s của H tạo ra hai MO liên kết như nhau: MO-σ_1 và MO-σ_z (xem hình 9.14)



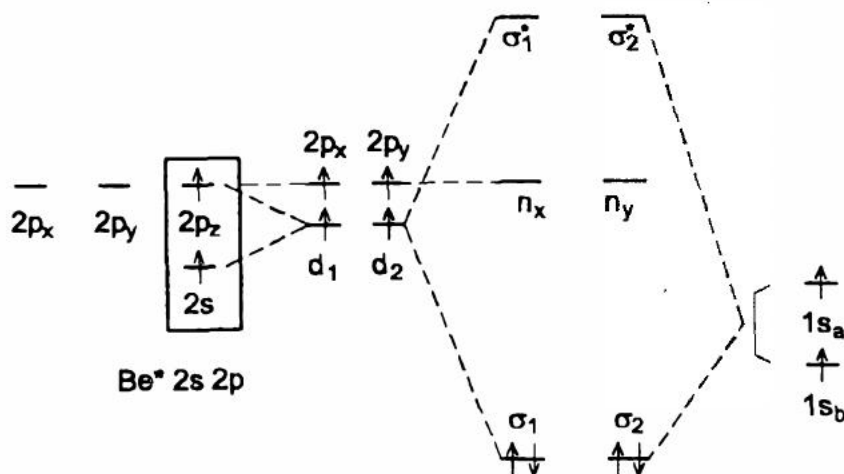
Hình 9.14 **Sự hình thành MO-σ_1 và MO-σ_z**

Hai AO-p ($2p_x$ và $2p_y$) của Be không tham gia vào quá trình

lai hóa gọi là AO - thuần chủng vẫn giữa nguyên mức năng lượng ban đầu và sẽ tạo thành các MO không liên kết, kí hiệu là n_x, n_y.

Quá trình hình thành các MO liên kết, MO phản liên kết và MO - không liên kết từ sự tổ hợp tuyến tính các AO lai hóa sp (d_1 và d_2), các AO thuần chủng ($2p_x$, $2p_y$) của Be và 2 Ao-ss của HH được biểu diễn trên hình 9.15.

AO Be Chưa lai hóa — AO (Be) lai hóa sp — MO(BeH_2) — AO(H)



Hình 9.15 **Giản đồ MO của BeH_2**

Ở giản đồ này chỉ có các liên kết σ được hình thành. Cấu hình electron của BeH_2: σ_1^2, σ_2^2. Các MO hai tâm của BeH_2 được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính orbital lai hóa sp của Be với orbital 1s của H.

Theo phương pháp MO người ta có thể dùng phương pháp tổ hợp tuyến tính thích hợp để chuyển các MO không định cư thành các MO tương đương có tính định cư. Đối với phân tử BeH_2 ta có thể viết

$$\sigma_s = c_1 2s + c_2(s_a + s_b)$$

$$\sigma_s^* = c'_1 2s + c'_2 (s_a + s_b) \quad (9.22)$$

và
$$\sigma_z = c_3 2p_z + c_4(s_a - s_b)$$

$$\sigma_z^* = c'_3 2p_z + c'_4 (s_a - s_b) \quad (9.23)$$

Để thuận tiện, ta thừa nhận $c_1 = c_3$ và $c_2 = c_4$ sau đó tiến hành các tổ hợp cộng và trừ của 2 MO không định cư ta sẽ thu được 2 MO tương đương σ_1 và σ_z

$$\sigma_1 = \sigma_s + \sigma_z = c_1(2s + 2p_z) + 2c_2 s_a$$

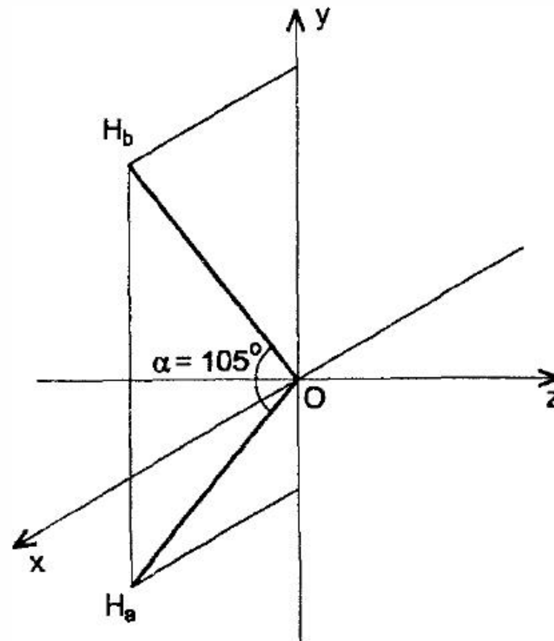
hay
$$\sigma_1 = \sigma_s + \sigma_z = c_1 d_1 + 2c_2 s_a \quad (9.24)$$

một cách tương tự:

$$\sigma_2 = \sigma_s + \sigma_z = c_1(2s + 2p_z) + 2c_2 s_b$$

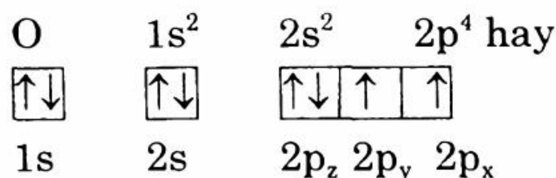
hay
$$\sigma_2 = \sigma_s + \sigma_z = c_1 d_2 + 2c_2 s_b \quad (9.25)$$

2. Phân tử 3 nguyên tử dạng AB_2 không thẳng: Phân tử H_2O có cấu trúc không thẳng với góc 105°. Ta hình dung nguyên tử oxi đặt tại gốc toạ độ, hai nguyên tử H nằm trong mặt phẳng xz (xem hình 9.16).



Hình 9.16 **Phân tử H_2O.**

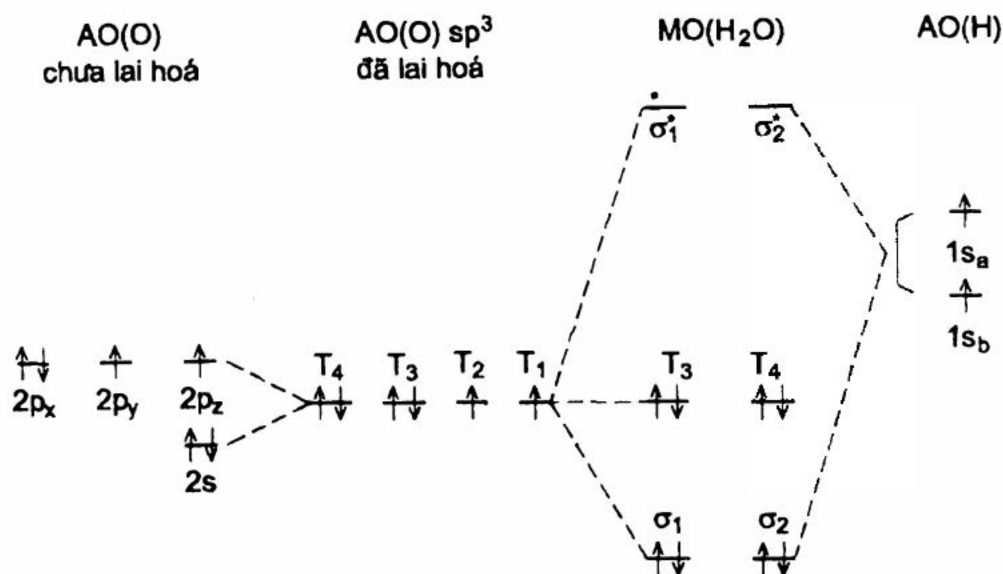
Cấu hình electron của oxi là:



4AO của O (2s và $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) trộn vào nhau để tạo ra 4 AO lai hóa sp^3 kí hiệu là T_1, T_2, T_3, T_4. Sự tổ hợp của 2AO-sp^3, chẳng hạn T_1 và T_2 với 2AO-1s của H tạo ra 2MO liên kết σ_{OH}, kí hiệu là σ_1 và σ_2, và 2MO phản liên kết σ^*_{OH}(σ^*_1 và σ^*_2). Hai AO-sp^3 của oxi không tham gia tạo liên kết sẽ hình thành 2MO không liên kết với mức năng lượng không thay đổi so với trạng thái ban đầu: T_3 và T_4.

Cấu hình electron của H_2O là ~ $\sigma_1^2\ \sigma_2^2\ T_3^2\ T_4^2$. Giản đồ MO được biểu diễn trên hình 9.17. Do oxi có độ âm điện lớn hơn H nên phân tử nước là phân tử phân cực với $\mu = 1.84$ D.

Cũng bằng cách lập luận tương tự người ta cũng có thể xây dựng được giản đồ MO cho dạng AB_3 (NH_3) hay AB_4 (CH_4).

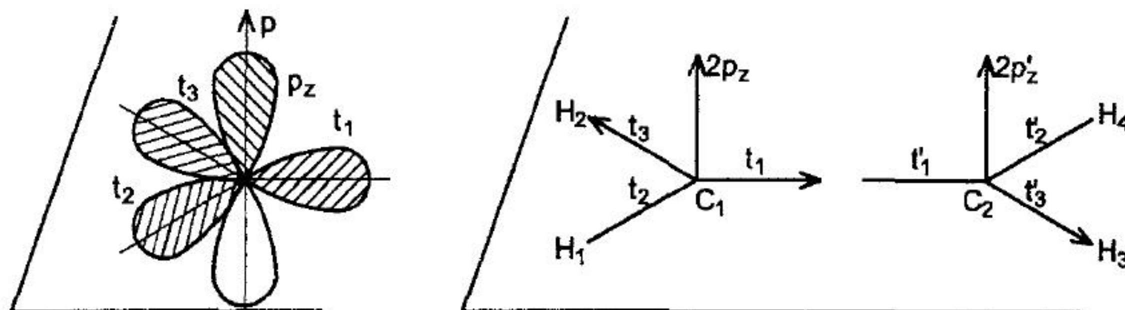


Hình **9.17** **Giản đồ MO của H_2O**

3. Phân tử nhiều nguyên tử có nối đôi (liên kết π)

Người ta dùng phương pháp MO để giải thích sự hình thành liên kết cho các phân tử khác nhau và đã thu được các kết quả phù hợp với thực nghiệm. Ta xét phân tử $CH_2 = CH_2$ có liên kết π để minh hoạ.

Ta biết rằng cacbon trong phân tử C_2H_4 có AO lai hóa dạng sp^2: 1AO-s + 2AO-p → 3AO-sp^2 được ký hiệu là t_1, t_2, t_3. AO-2pz thuần chủng không tham gia lai hóa và đứng ở vị trí thẳng góc với mặt phẳng chứa 3AO-sp^2 (xem hình 9.18).



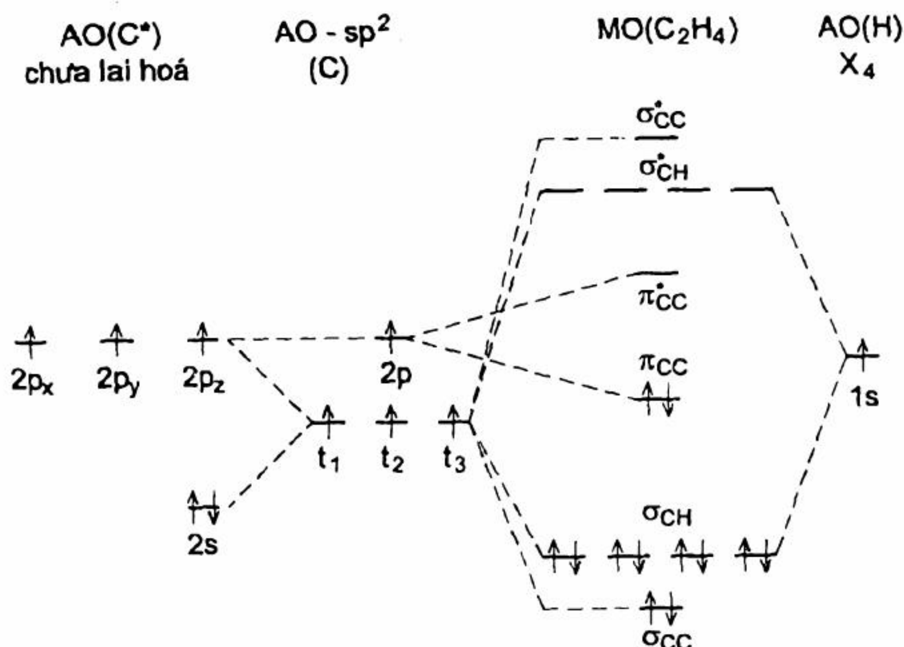
Hình 9.18 **Sự hình thành các AO lai hóa và không lai hóa trong C_2H_4.**

Theo lý thuyết MO về sự hình thành các MO liên kết ta nhận thấy:

Sự xen phủ giữa AO-t_1 và AO - t'_1 dẫn tới sự hình thành MO-σ_{c-c} liên kết và AO-σ_{c-c}* phản liên kết.

Các AO-t_2 và AO-t_3 cũng như các AOt'_2 và t'_3 xen phủ với 4 AO-1s ($1s_1$, $1s_2$, $1s_3$, $1s_4$) đưa lại 4MO-σ_{C-H} liên kết và 4MO-σ_{C-H}* phản liên kết.

2MO-$2p_z$ thuần chủng không tham gia lai hóa sẽ xen phủ theo hai sườn của trục liên kết C-C cho ta MO-π_{c-c} liên kết và MO-π_{c-c}* phản liên kết. 12 electron hóa trị được phân bố trên các MO σ_{C-C}, σ_{C-H}, π_{C-C}(xem hình 9.19) hai tâm 2 electron định cư.



Hình 9.19 **Giản đồ MO của C_2H_4**

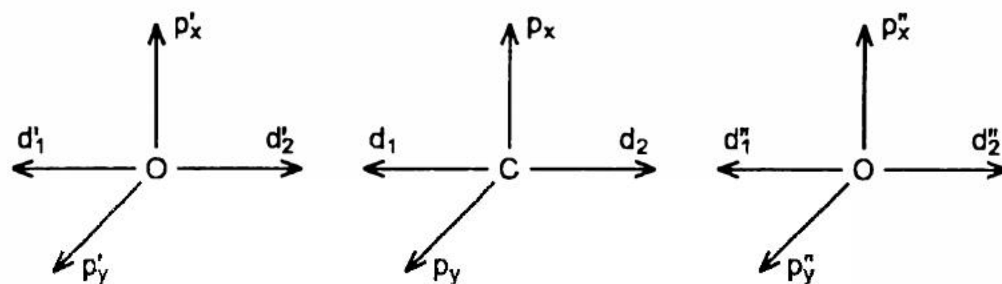
Cũng bằng phương pháp tương tự ta có thể xây dựng giản đồ MO cho phân tử C_2H_2 với 2 liên kết π.

IX.6.2. MO cho phân tử có liên kết không định cư

Chúng ta vừa khảo sát MO-σ hai tâm cho các electron σ định cư và các MO-π cũng định cư 2 tâm. Bên cạnh dạng này, trong thực tế các electron π có thể không định cư mà giải toả đều trên toàn khung phân tử. Trong trường hợp này chúng ta cũng xây dựng được giản đồ MO tương ứng.

Ví dụ 1: Ta xét phân tử CO_2 có cấu trúc thẳng. Trong 4AO của C (2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) thì có 2 AO (2s và $2p_z$) tham gia lai hóa tạo thành 2AO-sp kí hiệu là d_1 và d_2. 2AO-p ($2p_x$ và $2p_y$) thuần chủng không tham gia lai hoá.

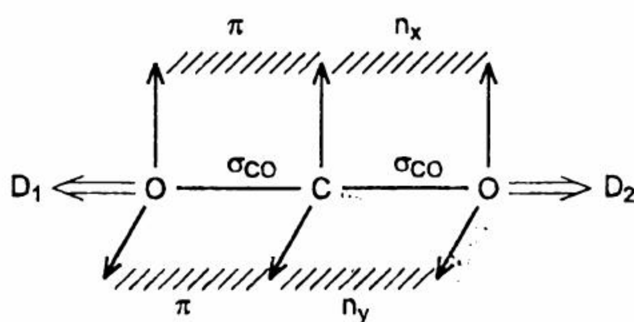
Đối với nguyên tử oxi cũng có 2AO lai hóa sp và 2 AO thuần chủng được lần lượt ký hiệu là d'_1 và d'_2 và d''_1, d''_2; p'_x, p'_y; p''_x, p''_y (xem hình 9.20)



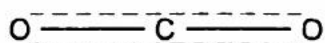
Hình 9.20. **Các AO - lai hóa và chưa lai hóa trong CO_2**

Từ hình 9.20 ta nhận thấy 2AO-sp của C (d_1 và d_2) xen phủ với 2AO-sp của O (d'_2 và d''_1) tạo ra 2MO σ_1 và σ_2 và 2MO σ_1* và σ_2*.2AO-sp của O (d'_1 và d''_2) không tham gia liên kết tạo thành 2 MO không liên kết ký hiệu là D_1 và D_2. 3 MO-2p_x thuần chủng của C và O (p_x, p'_x, p''_x) xen phủ để lập thành 1MO-π_x và 1MO-π_x* và 1MO không liên kết kí hiệu n_x. Hoàn toàn tương tự đối với AO-2p_y cũng hình thành 1MO-π_y, 1MO-π_y* và 1MO không liên kết (n_y)

Ta có thể biểu diễn quá trình hình thành MO theo sơ đồ:

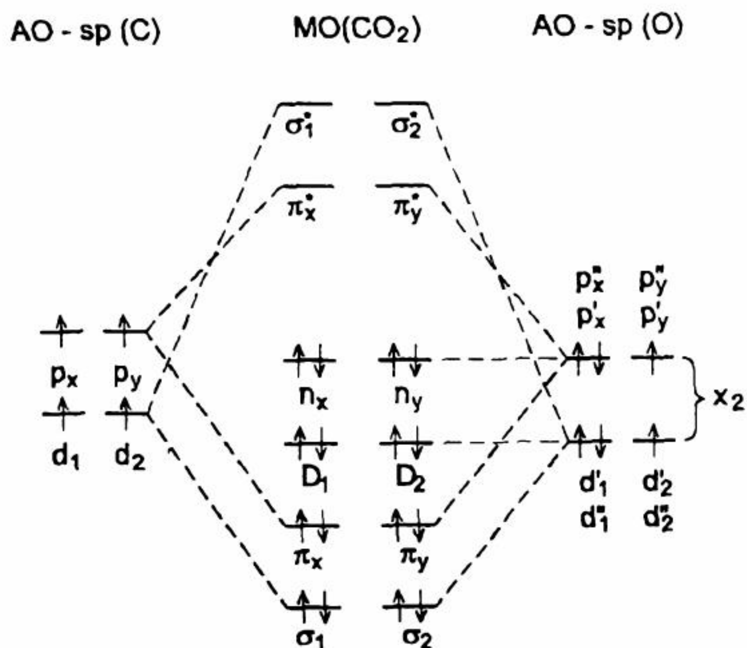


hoặc đơn giản hơn



như thế các electron π giải toả đều trên toàn khung phân tử, nghĩa là chúng không định cư.

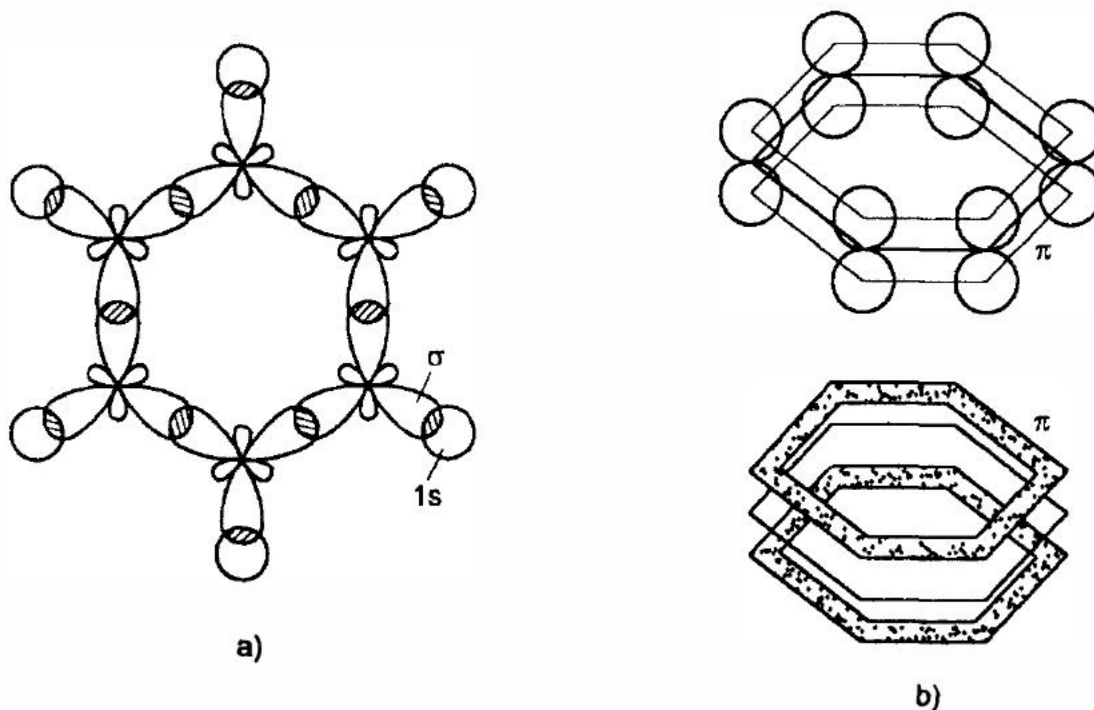
Giản đồ MO được biểu diễn trên hình 9.21



Hình 9.21 **Giản đồ MO của CO_2**

Ví dụ 2: Xét phân tử C_6H_6. Phân tử này có cấu trúc 6 cạnh đều phẳng tạo thành một bộ khung mà ở đó 6 electron π giải toả động đều (các electron không định cư). Mỗi nguyên tử cacbon trong C_6H_6 đều có lai hóa sp^2.

Sự hình thành các liên kết σ và liên kết π được biểu diễn trên hình 9.22.



Các liên kết σ   Các liên kết π không định cư

***Hình** 9.22. Sự phân bố các e σ (a) và e π (b) trong C_6H_6*

IX.7 Phương pháp MO-Hückel cho hệ electron π không định cư.

IX.7.1 Nhận xét chung

Phương pháp MO có nhiều ưu việt trong việc xem xét bản chất liên kết hóa học và đã thu được nhiều thông tin hữu ích để giải thích bản chất liên kết. Tuy nhiên, về mặt toán học và khi giải phương trình Schrödinger ta gặp phải một số khó khăn vì thế năng tương tác U có quá nhiều số hạng.

Ví dụ: Trong phân tử CH_2=CH_2 gồm 8 e hóa trị của cacbon không kể đến 4e của phân lớp 1s ở phía trong và 4e hóa trị của phân lớp 1s của hidro. Vậy thế năng tương tác lúc đó sẽ là:

$$U = \frac{z(z-1)}{2} = \frac{12(12-1)}{2} = 66 \text{ giá trị}$$

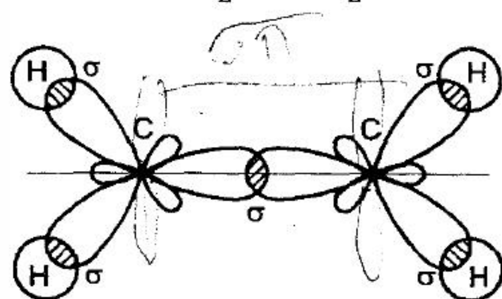
Khi áp dụng phương pháp MO cho các chất hữu cơ hệ liên hợp electron π, người ta nghiệm thấy rằng nếu chỉ để ý đến các electron π thì bài toán đơn giản hơn nhiều lần và kết quả thu được, mặc dù là gần đúng, cũng đủ để xem xét các mặt về liên kết.

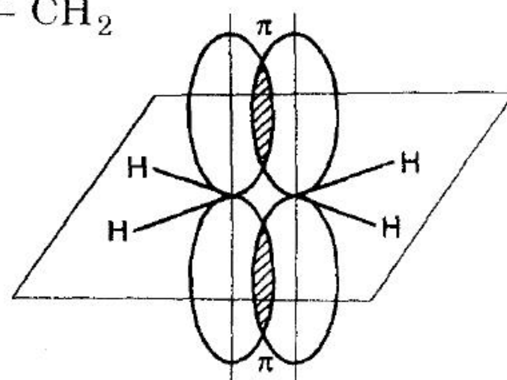
Trên cơ sở này, năm 1931 Huckel đã đưa ra một phương pháp gần đúng gọi là phương pháp MO-Hückel (viết tắt là HMO- Hückel' s MO)

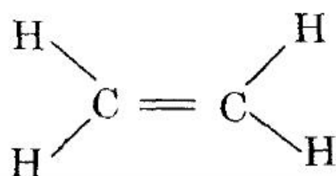
IX.7.2 Nội dung phương pháp

Khi hình thành liên kết, các liên kết π của hệ liên hợp không định vị tại một vùng nào, quanh một hạt nhân nào mà giải toả đồng đều trên toàn khung phân tử.

Ví dụ: $CH_2 = CH_2 \longrightarrow CH_2 \overset{\cdots\cdots}{—} CH_2$







Hay đơn giản hơn
Kí hiệu các e⁻ π



Hình 9.22.b **Dạng hình học phân tử C_2H_4.**

Các hàm sóng mô tả trạng thái của electron π gọi là hàm orbital giải toả - orbital không định vị.

Phương pháp HMO vẫn giữ nguyên các luận điểm của phương pháp MO, nhưng có đề ra một số qui tắc riêng cho phù hợp với giả thiết gần đúng.

A. Các qui tắc

1. Các tích phân Coulomb α được coi là như nhau cho tất cả các nguyên tử trong hệ xem xét.

2. Các tích phân trao đổi β sẽ

- Như nhau đối với các nguyên tử cacbon đứng cạnh nhau.
- Bằng 0 đối với các nguyên tử cacbon không đứng cạnh nhau.

3. Tích phân xen phủ S = 0, ngay cả với hai nguyên tử cacbon đứng cạnh nhau.

Dựa vào các lập luận và qui tắc nêu trên, Huckel đã áp dụng thành công cho nhiều hệ phân tử liên hợp.

B. Bài toán minh hoạ.

Ta xét phân tử đơn giản nhất $\overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}H_2$. Phân tử này có 2 electron π thuộc hai nguyên tử cacbon được kí hiệu là 1 và 2.

Dựa vào sự tổ hợp tuyến tính ta xây dựng hàm

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

ϕ_1 - mô tả trạng thái electron thứ 1 trong phân tử.

ϕ_2 - mô tả trạng thái electron thứ 2 trong phân tử.

c_1 và c_2 - các hệ số chuẩn hoá.

Thay giá trị ψ vào phương trình $H\psi = E\psi$ và áp dụng phương pháp biến phân thông dụng để giải phương trình này ta sẽ thu được các giá trị E và ψ tương ứng.

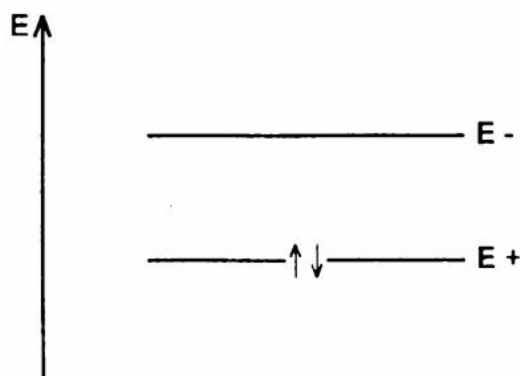
Đối với trường hợp bài toán này ta có:

$$E_+ = \alpha + \beta; \qquad \psi_+ = 1/\sqrt{2}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$E_- = \alpha - \beta; \qquad \psi_+ = 1/\sqrt{2}(\phi_1 - \phi_2)$$

$$\alpha, \beta < 0$$

Giản đồ mức năng lượng được biểu diễn trên hình 9.23



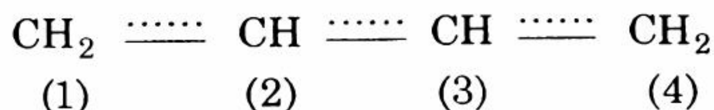
Hình 9.23 **Giản đồ năng lượng của phân tử etylen**

Để có thể nắm vững phương pháp HMO hơn ta thử giải bài toán đối với phân tử butadien sau đây:

Thông thường bài toán chia làm 4 bước

- Bước 1: $CH_2 = CH - CH = CH_2$

phân tử C_4H_6 có 4 electron π không định cư được giải toả đều trên toàn khung phân tử. Ta đánh số thứ tự cho các nguyên tử cacbon



mỗi một electron π trên nguyên tử cacbon được mô tả bằng một hàn AO ϕ_i : ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4. Các hàm này đều là hàm thực và đã chuẩn hoá.

- Bước 2: Xây dựng hàm MO(π) bằng cách tổ hợp tuyến tính các hàm AO đã chọn ở bước 1

$$\psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + c_{i3}\phi_3 + c_{i4}\phi_4 \qquad (9.26)$$

- Bước 3: Xác lập định thức thế kỷ

Áp dụng nguyên lý biến phân (xem IX.3.1) bằng cách thay giá trị ψ_i ở (9.26) vào biểu thức năng lượng:

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \qquad (9.27)$$

Sau đó triển khai, thay các kí hiệu cần thiết và cực tiểu hóa năng lượng ta có 1 hệ phương trình tuyến tính thuần nhất:

$$\begin{aligned}
&(H_{11}-S_{11}E)c_1+(H_{12}-S_{12}E)c_2+(H_{13}-S_{31}E)c_3+(H_{14}-S_{14}E)c_4=0\\
&(H_{21}-S_{21}E)c_1+(H_{22}-S_{22}E)c_2+(H_{23}-S_{23}E)c_3+(H_{24}-S_{24}E)c_4=0\\
&(H_{31}-S_{31}E)c_1+(H_{32}-S_{32}E)c_2+(H_{33}-S_{33}E)c_3+(H_{34}-S_{34}E)c_4=0\\
&(H_{41}-S_{41}E)c_1+(H_{42}-S_{42}E)c_2+(H_{43}-S_{43}E)c_3+(H_{44}-S_{44}E)c_4=0
\end{aligned} \quad (9.28)$$

Ở đây, áp dụng qui tắc Huckel ta có:

$$\begin{aligned}
&H_{11}=H_{22}=H_{33}=H_{44}=\alpha\\
&H_{12}=H_{21}=H_{23}=H_{32}=H_{34}=H_{43}=\beta\\
&H_{13}=H_{31}=H_{14}=H_{41}=H_{24}=H_{42}=0\\
&S_{11}=S_{22}=S_{33}=S_{44}=S=1\\
&S_{12}=S_{13}=S_{14}\ldots..=0
\end{aligned}$$

Để đơn giản phép tính, người ta cũng có S = 1. Vậy (9.28) được viết lại là:

$$\begin{aligned}
&(\alpha-E)c_1+\beta c_2=0\\
&\beta c_1+(\alpha-E)c_2+\beta c_3=0\\
&\beta c_2+(\alpha-E)c_3+\beta c_4=0\\
&\beta c_3+(\alpha-E)c_4=0
\end{aligned} \quad (9.29)$$

Chia tất cả hai vế cho β và đặt $\frac{\alpha-E}{\beta}=x$ ta có:

$$\begin{aligned}
&xc_1+c_2=0\\
&c_2+xc_2+c_3=0\\
&c_2+xc_3+c_4=0\\
&c_3+xc_4=0
\end{aligned} \quad (9.30)$$

Để $c_1\neq c_2\neq c_3\neq c_2\neq 0$ thì định thức của hệ phương trình (9.30) phải bằng 0

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (9.31)$$

- Bước 4: Giải định thức để tìm E và ψ

Khai triển định thức (9.31) ta thu được phương trình trùng phương

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \qquad (9.32)$$

Giải phương trình này dễ dàng tìm được:

$x_1 = -1,618$; $x_2 = -0,618$; $x_3 = 0,618$; $x_4 = 1,618$

Thay các nghiệm tìm được vào $\frac{\alpha - E}{\beta} = x$, hay $E = \alpha - x\beta$ ta có giá trị của 4 mức năng lượng:

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1,618\beta \\ E_2 &= \alpha + 0,618\beta \\ E_3 &= \alpha - 0,618\beta \\ E_4 &= \alpha - 1,618\beta \end{aligned} \qquad (9.33)$$

Từ 4 nghiệm x thu được ta lần lượt thay vào (9.30) để xác định các hệ số c, chẳng hạn thay $x_1 = -1,618$ vào (9.30) ta sẽ có:

$$\begin{aligned} c_2 &= 1,618c_1 \\ c_1 &= 1,618c_2 - c_3 \\ c_4 &= 1,618c_3 - c_2 \\ c_3 &= 1,618c_4 \end{aligned} \qquad (9.34)$$

Từ (9.34) suy ra $c_1 = c_4$; $c_2 = c_3$

Mặt khác, theo điều kiện chuẩn hóa ta có:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \qquad (9.35)$$

hay

$$2c_1^2 + 2c_2^2 = 1 \qquad (9.36)$$

Với $c_2 = 1{,}618c_1$ biểu thức (9.36) có dạng

$$c_1^2 + 1{,}618^2 c_1^2 = 0{,}5 \qquad (9.37)$$

Từ (9.37) suy ra $c_1 = +0{,}372$ và $c_2 = 0{,}602$

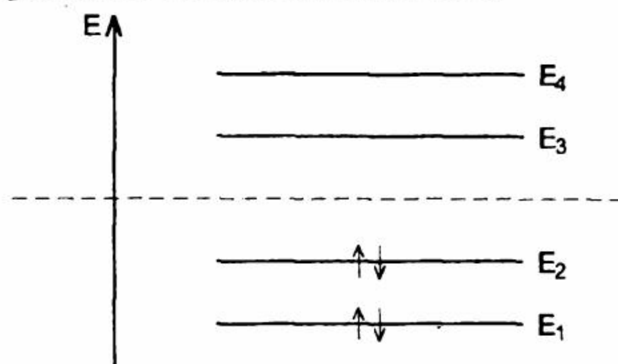
Vậy $\psi_1 = 0{,}372\phi_1 + 0{,}602\phi_2 + 0{,}602\phi_3 + 0{,}372\phi_4$

Bằng cách tính hoàn toàn tương tự ta có ψ_2, ψ_3, ψ_4.

Kết quả tính toán cho ψ là:

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= 0{,}372\phi_1 + 0{,}602\phi_2 + 0{,}602\phi_3 + 0{,}372\phi_4 \\
\psi_2 &= 0{,}602\phi_1 + 0{,}372\phi_2 - 0{,}372\phi_3 - 0{,}602\phi_4 \\
\psi_3 &= 0{,}602\phi_1 - 0{,}372\phi_2 - 0{,}372\phi_3 + 0{,}602\phi_4 \\
\psi_4 &= 0{,}372\phi_1 - 0{,}602\phi_2 + 0{,}602\phi_3 - 0{,}372\phi_4
\end{aligned} \qquad (9.38)$$

Từ các kết quả thu được ở (9.32) ta có thể biểu diễn giản đồ năng lượng cho phân tử butadien như sau:



Hình 9.24 **Giản đồ năng lượng của C_4H_6**

$4e^-$ π sẽ chiếm giữ các mức năng lượng E_1 và E_2 tương ứng với hàm MO ψ_1 và ψ_2. Đó là các MO liên kết. Các mức E_3 và E_4 ứng với ψ_3 và ψ_4 tương ứng với MO phản liên kết.

IX.7.3 Sơ đồ phân tử MO (π)

Phương pháp Hückel có một ý nghĩa lớn đối với hóa học hữu cơ vì nó đã đơn giản hóa phép tính và kết quả thu được không ảnh hưởng đáng kể đến việc xem xét bản chất liên kết. Ngày nay phương pháp này được áp dụng khá rộng rãi trong hóa hữu cơ. Từ kết quả ta rút ra một số các đặc trưng quan trọng sau đây:

1. Mật độ electron $\pi(q_r)$

Theo phương pháp MO-LCAO, từ điều kiện chuẩn hóa cho hàm ψ_i thứ i của phân tử π tại nguyên tử cacbon thứ r là:

$$\int \psi_i^2 d\tau = \sum_r c_{ir}^2 = 1 \text{ với } \psi_i = \sum_r c_{ir}\phi_r$$

Ở đây c_{ir}^2 chỉ mật độ xác suất tìm thấy electron π do 1 e π chiếm giữ trên MO ψ_i tại nguyên tử r. Nếu ta giả thiết trên MO ψ_i có n_i e π chiếm giữ tại nguyên tử thứ r thì mật độ xác suất e π trong trường hợp này sẽ là $n_i c_{ir}^2$. Như vậy mật độ electron π có thể được biểu diễn bằng biểu thức:

$$q_r = \sum n_i c_{ir}^2 \quad (9.39)$$

i - chỉ số các MO bị chiếm bởi các e π

Ví dụ: đối với phân tử butadien có 4e π chiếm 2MO liên kết vậy q_r cho phân tử này sẽ là:

$$q_1 = 2c_{11}^2 + 2c_{21}^2 = 2(0{,}372^2 + 0{,}602^2) \cong 1$$

$$q_2 = 2c_{12}^2 + 2c_{22}^2 = 2(0{,}602^2 + 0{,}372^2) \cong 1$$

bằng cách tương tự ta cũng có $q_3 = q_4 \cong 1$

Như vậy, trong phân tử butadien, q_r trên các nguyên tử cacbon 1, 2, 3, 4 đều bằng đơn vị

2. Bậc liên kết π (p_{rs})

Giữa 2 nguyên tử đứng cạnh nhau trong phân tử có 1 phần các AO xen phủ dẫn tới liên kết. Giả sử giữa 2AO của nguyên tử r và s trong phân tử tham gia xen phủ thì bậc liên kết π được biểu diễn bằng hệ thức

$$p_{rs} = \sum n_i c_{ir} . c_{is} \quad (9.40)$$

i - chỉ số các MO mà trên mỗi một orbital có n_i e π chiếm giữ.

Như thế, bậc liên kết π có thể xem như là mật độ xác suất tìm thấy electron π tại liên kết giữa 2 nguyên tử r và s.

Theo qui ước bậc liên kết σ bằng đơn vị. Vậy bậc liên kết toàn phần là:

$$p_{rs} = p_{rs}(\sigma) + p_{rs}(\pi)$$

Áp dụng cho phân tử butadien ta có:

$$p_{12} = 2(c_{11}c_{12} + c_{21}c_{22})$$
$$= 2(0{,}602.0{,}372 + 0{,}372.0{,}602) = 0{,}894$$

$$p_{23} = 2(c_{12}c_{13} + c_{22}c_{23})$$
$$= 2.(0{,}602 + 0{,}602) + 2(0{,}372)(-0{,}372) = 0{,}447$$

Do phân tử 1,3 - butadien đối xứng nên $P_{12} = P_{34}$.

3. Chỉ số hóa trị tự do (F_r)

Kết quả tính toán về bậc liên kết cho phép ta hình dung được số liên kết của các nguyên tử trong phân tử và nói đến khả năng liên kết có thể có của các nguyên tử. Để đánh giá một cách định lượng về khả năng đó, người ta đưa ra khái niệm về chỉ số hóa trị tự do (F_r) và được biểu diễn bằng hệ thức:

$$F_r = N_{max} - N_r$$

N_r - tổng số bậc liên kết (gồm cả bậc liên kết σ)

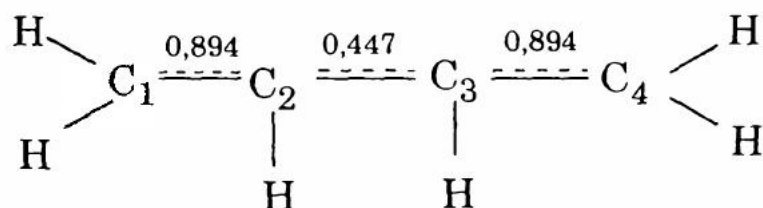
N_{max} - là giá trị cực đại của N_r. Theo cơ học lượng tử N_{max} = 4,732 cho C trong phân tử trimêtylenmêtan

Vậy: $$F_r = 4{,}732 - N_r \qquad (9.41)$$

Áp dụng:

$$F_4 = F_1 = 4{,}732 - (3.1 + 0{,}894) = 0{,}838$$

$$F_3 = F_2 = 4{,}732 - (3.1 + 0{,}894 + 0{,}447) = 0{,}391$$



Các giá trị q_r, p_{rs}, F_r vừa tính được có một ý nghĩa quan trọng để xét đoán cơ chế phản ứng hóa học đặc biệt đối với các hợp chất hữu cơ hệ liên hợp. Để biểu diễn tất cả các đại lượng đó người ta dùng sơ đồ phân tử π - MO (π).

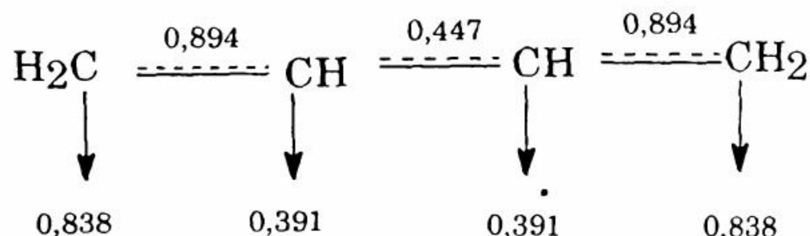
4. Sơ đồ phân tử MO (π). Các giá trị q_r, p_{rs} F_r vừa tính được có thể biểu diễn trên cùng một sơ đồ như sau:

Giá trị q_r được ghi lại tại vị trí của nguyên tử xem xét.

Giá trị p_{rs} được ghi dọc theo trục liên kết.

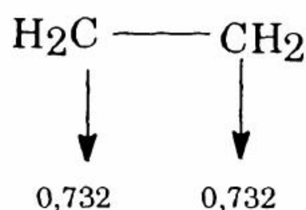
Giá trị F_r được ghi ở cuối mũi tên xuất phát từ nguyên tử xem xét:

Ví dụ: Sơ đồ MO (π) cho phân tử butadien

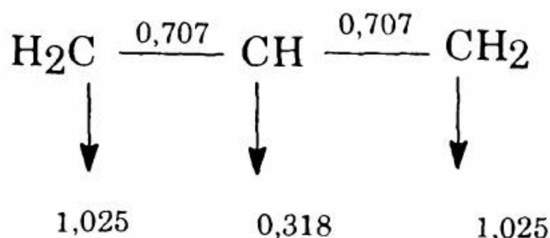


Một số s đồ phân tử MO (π)

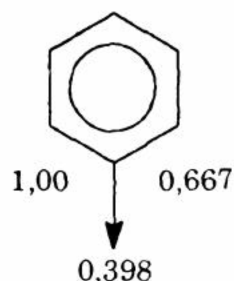
Etylen



Gốc allyl



Benzen



IX.8 Liên kết ion trong phân tử

IX.8.1 Khái quát

Loại liên kết thứ hai khá phổ biến trong các hợp chất hóa học vô cơ là liên kết ion.

Loại liên kết này hình thành được xem như có sự chuyển electron từ một nguyên tử có tính dương điện mạnh sang một nguyên tử có tính âm điện mạnh. Ví dụ trong phân tử NaCl, electron được chuyển từ Na sang Cl để tạo thành Na^+ Cl^- (xem hình 9.24a). Mặc dù vậy, chúng ta cũng phải hiểu rằng trong thực tế không tồn tại loại phân tử ion lý tưởng (phân ly 100%) mà là sự tổ hợp của liên kết cộng hóa trị và liên kết ion thuần tuý.

Có thể nói liên kết ion trong phân tử được hình thành là do sự phân bố các ion một cách đều đặn trên các nút mạng lưới tinh thể và giữa chúng tồn tại lực tương tác tĩnh điện về mọi phía nên loại liên kết này không có tính định hướng.

Muốn biết độ bền và các đặc thù của liên kết ion ta phải xem xét đến năng lượng.

IX.8.2 Năng lượng liên kết trong phân tử ion

Theo quan niệm chung sự hình thành liên kết ion là do sự tương tác tĩnh điện giữa những ion tích điện trái dấu gây ra. Một cách gần đúng có thể nói rằng sự tương tác giữa những điện tích điểm (điện tích âm và dương) ở những khoảng cách thích ứng sẽ dẫn đến kiểu liên kết ion trong phân tử.

Xét phân tử $AB \rightarrow A^+ + B^-$

Như thế phân tử phân ly thành ion dương và âm ứng với năng lượng phân ly. Có thể nói rằng năng lượng phân ly ion là năng lượng cần thiết để phân ly phân tử thành những ion riêng rẽ.

Về trị số tuyệt đối năng lượng phân ly đúng bằng năng lượng hình thành phân tử từ các ion.

Năng lượng này phụ thuộc vào khoảng cách r giữa các nguyên tử (ion) được biểu thị qua thế năng đẩy U_d và thế năng hút U_h.

$$U_h = -k\frac{e^2}{r}; \qquad U_d = k\frac{B}{r^n} \tag{9.42}$$

$$U = U_h + U_d = -k\frac{e^2}{r} + k\frac{B}{r^n} \tag{9.43}$$

k - hệ số tỉ lệ $9.10^9\frac{Jm}{C^2}$

e - điện tích cơ sở

r - khoảng cách giữa 2 ion trái dấu

B - hằng số đẩy

n - hệ số đẩy Born được suy ra từ độ chịu nén đặc trưng cho từng loại tinh thể ion xác định.

Năng lượng U đạt tới giá trị cực tiểu U_o khi khoảng cách r giữa 2 ion tiến tới giá trị r_o. Điều này có nghĩa là $\left(\frac{dU}{2}\right)_{r=r_o} = 0$.

Sau khi lấy đạo hàm U theo r, làm một số phép biến đổi đơn giản biểu thức (9.43) có dạng

$$U_o = -\frac{e^2}{r_o}k\left(1-\frac{1}{n}\right) \tag{9.44}$$

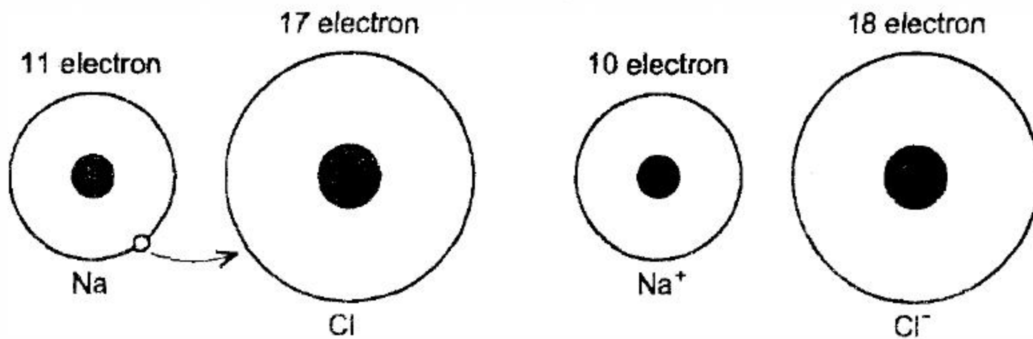
Đối với trường hợp chung cho phân tử ion dạng $A^{z+}B^{z-}$ thì giá trị U_o được viết là:

$$U_o = -\frac{Z^2e^2}{r_o}k\left(1-\frac{1}{n}\right) \tag{9.45}$$

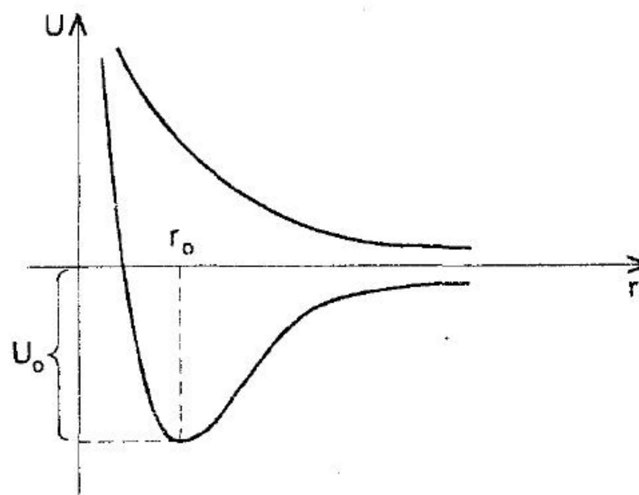
Sự biến thiên năng lượng U theo khoảng cách r_o giữa 2 ion trái dấu được biểu diễn trên hình 9.25

Từ hình vẽ ta nhận thấy rằng đại lượng năng lượng U_o ứng với khoảng cách $r = r_o$ là giá trị cực tiểu, nghĩa là năng lượng

hình thành liên kết ion. Vậy năng lượng tương tác U_o là năng lượng được giải phóng ra khi hai ion tiến từ ∞ đến khoảng cách cân bằng r_o. Năng lượng này chính là năng lượng hình thành phân tử từ những ion riêng biệt. Nếu xét về trị số tuyệt đối, đó cũng chính là năng lượng phân ly liên kết.



Hình 9.24a **Sự hình thành liên kết ion trong phân tử NaCl**



Hình 9.25 **Sự biến đổi năng lượng U theo r.**

IX.8.3 Tính (độ) ion của liên kết

A. Quan niệm chung.

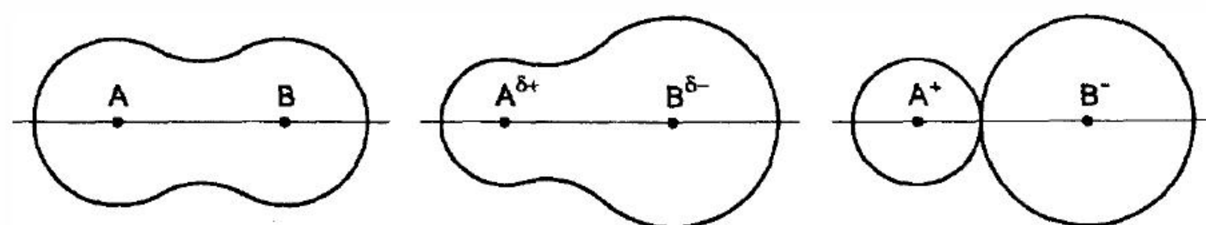
- Khi hai nguyên tử tạo thành phân tử có độ âm điện như nhau (dạng A_2) thì liên kết trong trường hợp này gọi là liên kết đồng cực (liên kết cộng hóa trị thuần tuý).

- Nếu độ âm điện của 2 nguyên tử hình thành phân tử không giống nhau thì liên kết tạo thành phân cực (liên kết dị cực).

- Trong trường hợp 2 nguyên tử tham gia liên kết bị phân li hoàn toàn sẽ có liên kết ion (liên kết ion thuần tuý).

Trong thực tế không có loại liên kết hoàn toàn cộng hóa trị cũng như hoàn toàn ion mà liên kết có một phần mang tính chất cộng hóa trị, một phần mang tính chất ion. Từ đó ta có khái niệm tính hay độ ion của liên kết.

Để dễ hình dung ta có thể biểu diễn liên kết AB theo sơ đồ tổng quát như sau (hình 9.26)



Hình 9.26 **Sơ đồ biểu diễn quá trình hình thành liên kết AB**

Liên kết cộng hóa trị thuần túy | Liên kết cộng hóa trị dị cực | Liên kết ion

Ví dụ: Phân tử HCl; ở phân tử do Cl có độ âm điện lớn hơn H nên electron bị lôi về phía nó, kết quả trên Cl có mật độ electron dư (δ^-) còn nguyên tử H bị phân cực dương (δ^+). Điện tích δ gọi là điện tích hiệu dụng: $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$

Để đặc trưng cho sự phân cực này người ta dùng đại lượng momen lượng cực để biểu diễn.

B. Momen lưỡng cực

Momen lưỡng cực của phân tử được xác định theo hệ thức

$$\vec{\mu} = e.\vec{l}$$

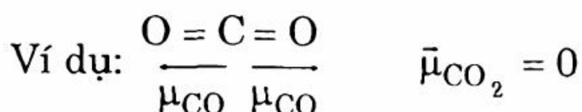
l: độ dài của liên kết (A°)

e: điện tích của electron: $1,6.10^{-19}$C.

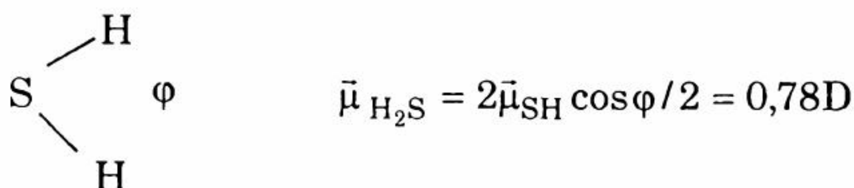
Giá trị của momen lượng cực thường được tính bằng đơn vị Debye (D) 1D = 3,33.10^{-30} C.m.

Đối với phân tử 2 nguyên tử, $\vec{\mu}$ phân tử cũng là của liên kết. Chẳng hạn H - Cl có $\vec{\mu}_{HCl}$ = 1,07D

Đối với phân tử nhiều nguyên tử, một cách gần đúng, momen lưỡng cực của phân tử là tổng vectơ các momen lưỡng cực của các liên kết kể cả các cặp electron không phân chia.

Ví dụ: 

$\vec{\mu}_{CO_2} = 0$



$\vec{\mu}_{H_2S} = 2\vec{\mu}_{SH}\cos\varphi/2 = 0,78D$

Dựa vào giá trị $\vec{\mu}$ của phân tử ta có thể giả thiết được cấu hình không gian của phân tử.

C. Cách xác định tính (hay độ) ion của liên kết

Để biểu diễn sự phân bố bất đối xứng của electron trong phân tử, Pauling đã đề nghị cách tính % độ ion của liên kết theo hệ thức sau:

$$\delta\% \text{ (tính ion của liên kết)} = \frac{\vec{\mu}_{th/n}}{\vec{\mu}_{lt}} \times 100 \qquad (9.46)$$

$\vec{\mu}_{th/n}$ - momen lưỡng cực thực nghiệm

$\vec{\mu}_{lt}$ - momen lưỡng cực lý thuyết.

Ví dụ: HCl($\vec{\mu}_{HCl}$ = 1,07D ; l = 1,28A°)

$$\delta = \frac{\vec{\mu}_{th/n}}{\vec{\mu}_{lt}} = \frac{1,07.3,33.10^{-30}}{1,6.10^{-19}.1,28.10^{-10}} = 0,17$$

Như thế HCl có 17% mang tính ion.

Bằng cách tương tự ta cũng tính được độ % ion cho các haloganua khác nhau.

Hợp chất	HF	HCl	HBr	HI
% ion	41	17	11,6	5

Những điểm trọng yếu của chương 9

1. MO là hàm sóng được tổ hợp tuyến tính từ các AO-MO-LCAO: $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \ldots + c_n\phi_n = \sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i$

2. Sự tổ hợp các AO dẫn tới sự hình thành các MO liên kết và các MO phản liên kết. Sự tổ hợp này là cơ sở để xây dựng các giản đồ MO cho nhiều dạng phân tử khác nhau:



$A_2(O_2, N_2\ldots), AB(CO, HF\ldots), AB_2(BeH_2, H_2O\ldots), AB_3(NH_3), AB_4(CH_4)\ldots$

3. Phương pháp HMO áp dụng cho hệ liên hợp π (chỉ chú ý đến các electron π) đã cho phép chúng ta tính được các giá trị mật độ electron q_r, bậc liên kết p_{rs}, chỉ số hóa trị tự do F_r và xây dựng giản đồ MO (π) rất phổ biến trong hóa hữu cơ.

4. Do liên kết hóa học vừa có tính chất ion, vừa có tính chất cộng hóa trị nên đại lượng tính (độ) ion đã biểu thị được đặc tính này: $\delta(\%) = \frac{\mu_{th/n}}{\mu_{lt}} \times 100$

Chương X

LIÊN KẾT GIỮA CÁC PHÂN TỬ

Một cách khái quát trong hóa học, người ta phân thành hai nhóm liên kết:

- Nhóm liên kết mạnh bao gồm liên kết cộng hóa trị, liên kết ion với năng lượng lớn từ 200 kj mol^{-1} trở lên.

- Nhóm liên kết yếu gồm tương tác Van der Waals, liên kết hidro.

Năng lượng của nhóm liên kết này bé, nằm dưới 40kj mol^{-1}.

Chúng ta khảo sát nhóm liên kết thứ 2.

X.1 Liên kết Van der Waals

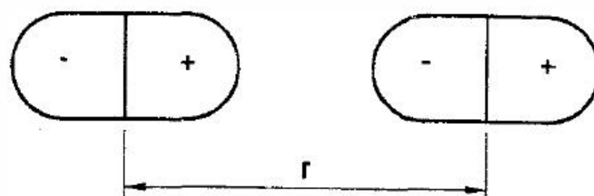
Các số liệu thực nghiệm chỉ ra rằng giữa các phân tử (phân cực và không phân cực) luôn luôn có sự tương tác không kèm theo sự truyền electron. Loại lực tương tác này được đặt tên nhà bác học người Hà Lan nghiên cứu đầu tiên là Van der Waals.

X.1.1 Bản chất của lực Van der Waals

Theo Van der Waals thì lực này có bản chất tương tác tĩnh điện gồm lực hút và lực đẩy.

Lực hút gồm có:

a. Lực định hướng. Tương tác này xuất hiện giữa các phân tử có cực đã có sẵn một mômen lưỡng cực. Các phân tử trong trường hợp này định hướng lại với nhau theo một trật tự xác định. (Hình 10.1)



Hình 10.1 **Tương tác lưỡng cực - lưỡng cực**

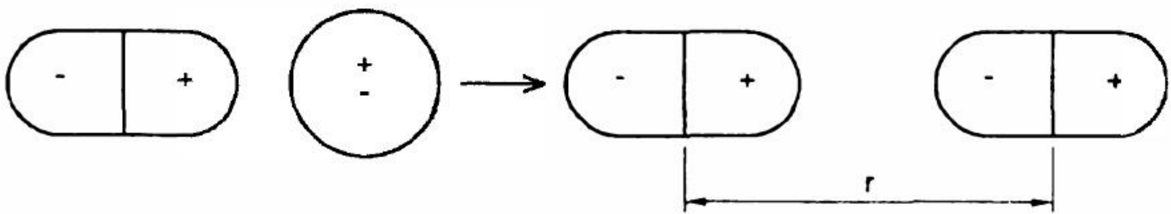
Giá trị của lực đó là: $U_{dh} = -\frac{2\mu^4}{3r^6kT}$ (10.1)

μ - Momen lưỡng cực.

r - Khoảng cách giữa hai phân tử.

T - Nhiệt độ tuyệt đối.

k- Hằng số Boltzmann.



Hình 10.2 **Tương tác lưỡng cực - lưỡng cực cảm ứng.**

b. Lực cảm ứng.

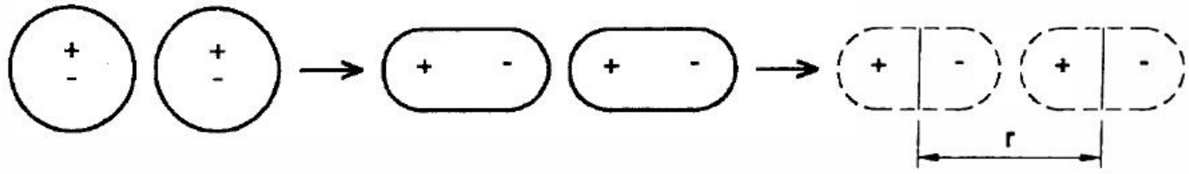
Khi một phân tử không phân cực tiến lại gần phân tử phân cực thì dưới tác dụng của điện trường ở phân tử này, phân tử không phân cực bị phân cực hoá, nghĩa là xuất hiện lưỡng cực cảm ứng.

Giữa hai phân tử phân cực và bị phân cực hóa hút nhau tạo ra lực cảm ứng và được xác định (hình 10.2)

$$U_c = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \qquad (10.2)$$

α - Hệ số phân cực hoá

c. Lực khuếch tán. Trong phân tử, các elctron luôn luôn chuyển động, hạt nhân nguyên tử cũng dao động quanh vị trí cân bằng nên sự phân bố các điện tích dương và âm thường xuyên bị lệch khỏi vị trí cân bằng làm xuất hiện những lưỡng cực tạm thời trong phân tử (hình 10.3).



Hình 10.3 **Tương tác lưỡng cực - lưỡng cực tạm thời**

Do sự xuất hiện các lưỡng cực tạm thời này mà các phân tử không có cực cũng có thể hút lẫn nhau. Loại lực hút này gọi là lực khuếch tán có giá trị:

$$U_h = -\frac{3h\nu_o\alpha^2}{4r^6}$$

ν_o: tần số dao động tương ứng với năng lượng ở điểm không.

h: hằng số Planck

- Lực đẩy. Khi các phân tử đến gần nhau, ngoài lực hút, các orbital xen phủ nhau sẽ làm xuất hiện lực đẩy. Lực đẩy tăng nhanh khi giảm khoảng cách giữa các tâm của hai phân tử. Theo tính toán, lực đẩy có giá trị:

$$U_d = \frac{B}{r^n} \qquad (10.4)$$

B là hằng số, n có giá trị ≈ 12

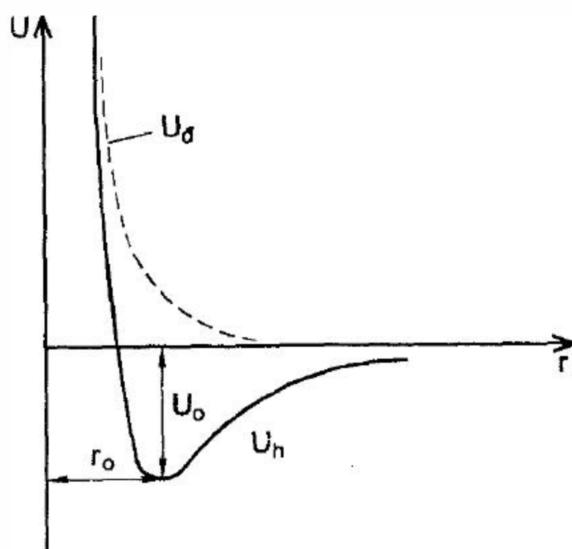
Năng lượng tương tác toàn phần là:

$$U_t = U_d + U_h = \frac{B}{r^n} + \left(-\frac{2\mu^4}{3r^6kT} - \frac{2\alpha\mu^2}{r^6} - \frac{3h\nu_o\alpha^2}{4r^6}\right)$$

hay
$$U_t = \frac{B}{r^n} - \frac{A}{r^6} \qquad (10.5)$$

d. Biến thiên của năng lượng theo r.

Dựa vào công thức (10.5) ta có thể biểu diễn đường cong năng lượng phụ thuộc vào khoảng cách r. (Hình 10.4)



Hình 10.4 **Sự biến đổi U theo r**

Trên đồ thị năng lượng cực tiểu U_o ứng với r_o có giá trị nhỏ hơn nhiều nếu so sánh với đường cong tương tự cho liên kết cộng hóa trị hay liên kết ion.

X.1.2 Đặc điểm của lực tương tác Van der Waals.

Qua nhiều nghiên cứu người ta rút ra một số đặc điểm của lực Van der Waals.

- Lực Van der Waals tương đối yếu nằm trong khoảng 2-10 kj/mol nó có tính chọn lọc cao.

- Khi khoảng cách giữa các phân tử tăng thì lực Van der Waals giảm đi khá nhanh.

Các lực Van der Waals quyết định sự hút nhau giữa các phân tử và sự tổ hợp các chất nên khi biết được lực này sẽ giúp cho người ta hiểu được bản chất của hiện tượng chuyển từ trạng thái khí sang trạng thái lỏng hoặc một số hiện tượng hóa lý khác như hiện tượng hấp phụ.

X.2. Liên kết hidro

X.2.1 Khái niệm

Xét phân tử X-H, trong đó X là nguyên tử có độ âm điện lớn như F, O, N ... sẽ hút electron về phía mình làm cho nguyên tử H mang điện dương. Nguyên tử H có khả năng liên kết phụ với một nguyên tử khác cũng có độ âm điện cao. Ví dụ:



Kiểu liên kết này được gọi là liên kết hidro và được ký hiệu bằng 3 dấu chấm (...)

Một cách khái quát ta có thể biểu diễn liên kết hidro như sau: X - H ... Y

Trong đó X, Y là những nguyên tử có độ âm điện cao.

Liên kết hidro thuộc loại liên kết yếu, năng lượng của nó vào cỡ 8-40 kj mol^{-1}. (Xem bảng 10.1)

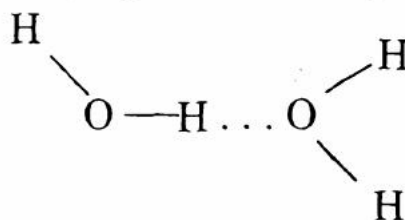
Kiểu liên kết	d(A°)	E ($kjmol^{-1}$)
O - H ... O	2,6 - 2,8	≈ 20
O - H ... N	2,7 - 2,9	25
N - H ... N	2,7 - 2,9	23
F - H ... F	2,5 - 2,7	28

X.2.2 Phân loại

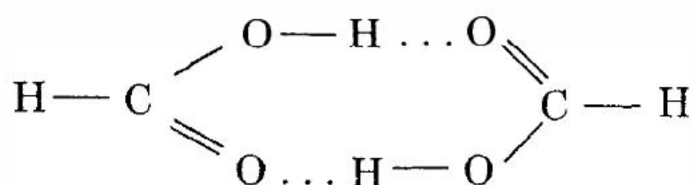
Người ta chia liên kết hidro thành hai loại chính:

a. Liên kết hidro ngoại phân tử (giữa các phân tử)

Ví dụ: Phân tử nước ở những điều kiện xác định dễ dàng quần hợp dưới dạng $(H_2O)_n$ với n = 2 hoặc 3.



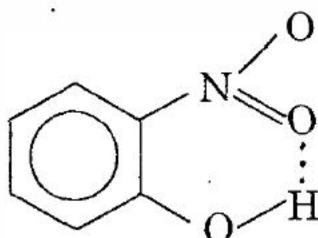
Phân tử axit formic cũng dễ dàng dime hoá



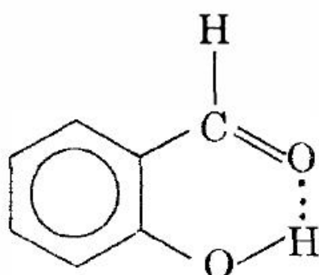
b. Liên kết hidro nội phân tử (trong cùng một phân tử)

Loại liên kết này thường tồn tại ở các dẫn xuất hidrocacbon vòng ở vị trí octo

Ví dụ: o - nitro phenol



aldehit salixylic



X.2.3 Bản chất của liên kết hidro

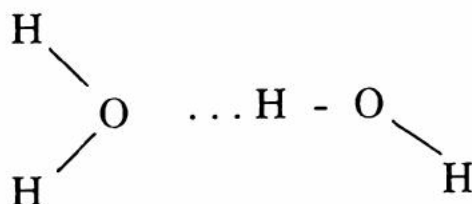
Về bản chất của liên kết hidro đã được nhiều người đề cập tới, song cho tới nay mới dừng lại ở những giả định chưa có một lý thuyết thật chặt chẽ.

Ta hình dung: X - H ... Y

Liên kết hidro được hình thành, theo đa số ý kiến của các nhà nghiên cứu cho rằng chúng có bản chất tĩnh điện.

Liên kết X - H bị phân cực $X^{\delta-} - H^{\delta+}$. Hidro tương tác với nguyên tử Y có độ âm điện lớn của phân tử bên cạnh để tạo ra liên kết phụ - liên kết hidro.

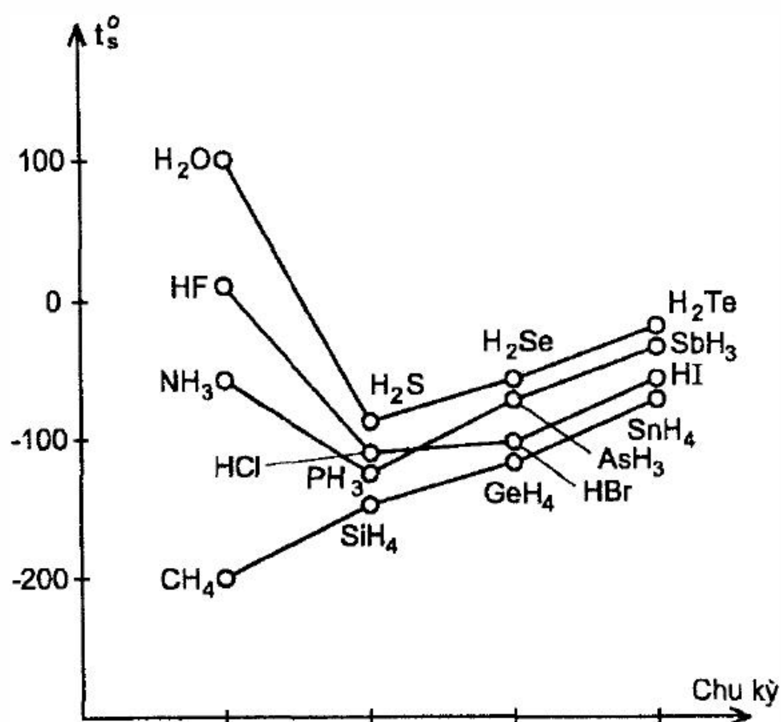
Ví dụ:



X.2.4 Tầm quan trọng của liên kết hidro

Loại liên kết này khá phổ biến và đóng vai trò quan trọng trong hóa học.

Nhờ có hiểu biết về liên kết hidro mà người ta giải thích được hiện tượng xuất hiện điểm sôi bất bình thường của các hợp chất H_2O, NH_3 và HF (xem hình 10.5)



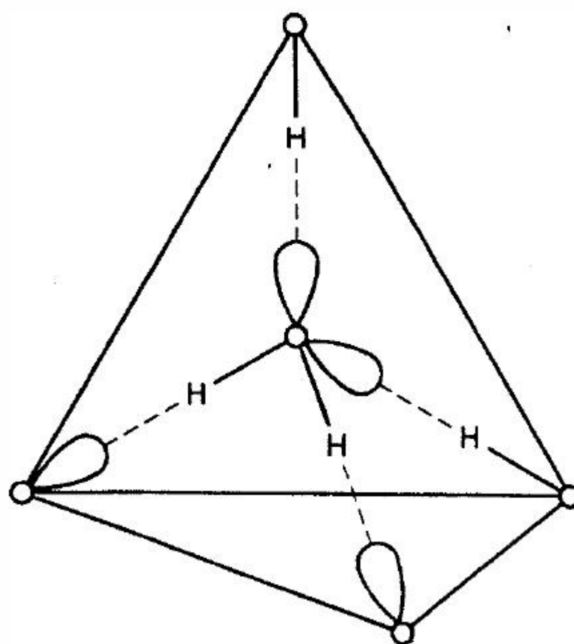
Hình 10.5 **Điểm sôi của một số hợp chất**

Liên kết hidro có tính định hướng, vì vậy nó ảnh hưởng đến quá trình kết tinh và cấu trúc tinh thể. Ví dụ sự hình thành tinh thể nước đá (xem hình 10.6).

Nguyên tử oxy được bao quanh bởi 4 nguyên tử hidro. Cấu trúc của nước đá xốp, trong suốt. Khi tăng nhiệt độ, liên kết hidro bị phá vỡ, nước đá tan ra.

Liên kết hidro có ảnh hưởng khá lớn đến quá trình hòa tan lẫn nhau giữa các chất lỏng. Ví dụ rượu êtylic và nước hòa tan vào nhau theo bất kỳ tỉ lệ nào.

Ngày nay, theo nhiều nghiên cứu chỉ rõ liên kết hidro đóng một vai trò rất quan trọng trong hoạt động sống của cơ thể sinh vật.



Hình 10.6 **Tính thể nước đá.**

Những điểm trọng yếu chương 10

Sự tương tác giữa các phân tử đã dẫn tới sự hình thành các dạng liên kết sau:

1. Lực Van der Waals là kết quả của tương tác hút U_h (3 hiệu ứng: định hướng, cảm ứng và khuếch tán) và tương tác đẩy U_d tạo nên.

2. Lực này tương đối yếu (2-10 kj/mol) và giảm nhanh khi khoảng cách giữa 2 phân tử tăng lên.

3. Liên kết hidro được hình thành do tương tác dipole - dipole theo kiểu $\overset{\curvearrowleft}{X^{\delta-} \overset{e}{-} H^{\delta+}}$ ... Y tạo nên.

4. Liên kết H có năng lượng từ 10 đến 40 kj/mol. Nói chung liên kết H ngoại phân tử làm tăng các hằng số vật lý (t^o_{nc}, t^o_s ...), trong khi đó liên kết H nội phân tử cho ta các kết quả ngược lại.

Chương XI

LIÊN KẾT TRONG PHỨC CHẤT

XI.1 Khái niệm về phức chất

XI.1.1 Định nghĩa

Người ta nói rằng phức chất là những hợp chất được cấu tạo từ những phần tử hay ion phức. Nói chung công thức tổng quát của phức chất có dạng $[ML_x]^nX_n$ và gồm hai phần:

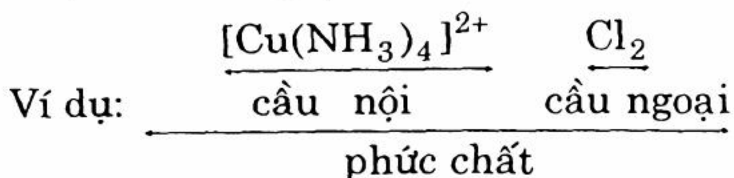
- Cầu nội bao gồm ion kim loại hay nguyên tử kim loại liên kết trực tiếp với một nhóm phân tử hay ion. Cầu nội được ghi trong một ngoặc vuông.

Ion kim loại hay nguyên tử được gọi là chất tạo phức hay hạt tạo phức. M thường là nguyên tố chuyển tiếp có AO-d

Nhóm phân tử hay ion được gọi là phối tử hay Ligan

- Cầu ngoại: Khi phân tử phức là ion, thì các ion trái dấu với nó tạo ra cầu ngoại.

Ví dụ:



Hạt tạo phức và phối tử

Hạt tạo phức M liên kết với các phối tử L bao quanh tạo ra bộ khung chính yếu của phân tử phức chất ML_x, x ở đây chỉ số ion hay số phân tử liên kết với kim loại M gọi là số phối trí. x có thể là 2 (đi), 3 (tri) 4 (têtra), 5 (penta), 6 (Hexa) ...

Các phối tử L có thể là những ion như OH (hydrôxô), NO_2 - (nitrô), CN (xianô), Cl - (clorô) hoặc là những phân tử trung hòa như H_2O (aqua), NH_3 (amin), CO (cacbonyl), N_2H_4 (hydrazin)

Từ công thức chung $[ML_x]^nX_n$ phức chất có thể có các dạng như sau:

- Phức trung hòa $[Ni(CO)_4]$ - Têtracacbonyl Ni (IV)

- Phức cation $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ - Hexaaqua Ti (III) clorua

- Phức anion $K_4[Fe(CN)_6]$ - Kali Hexaxianoferat (IV)

VI.1.2 Một số đặc trưng của phức chất

Phức chất có một số đặc trưng quan trọng sau đây:

- Phức chất có từ tính. Từ tính được xác định bằng giá trị momen từ theo biểu thức:

$$\mu_e = \sqrt{N(N+2)}\,\mu_B$$

N - số electron độc thân

μ_B - manheton Bohr, đơn vị đo momen từ.

Nếu $\mu_e = 0$ phức chất là nghịch từ

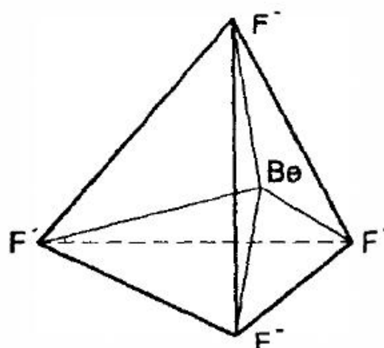
Nếu $\mu_e \neq 0$ phức chất là thuận từ.

- Số phối tử: Số phối tử liên kết trực tiếp với ion trung tâm gọi là số phối trí của nó. Số phối tử bằng số liên kết mà ion trung tâm tạo ra với các phối tử. Số phối tử thường là 2, 4, 6.

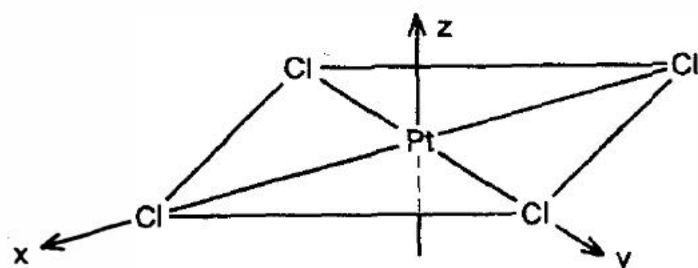
- Cấu trúc không gian của phức chất. Mỗi phức chất đều có một dạng cấu trúc không gian nhất định thường là hình tứ diện, bát diện hoặc vuông phẳng.

Sau đây là một số dạng cấu trúc không gian của phức chất thường gặp:

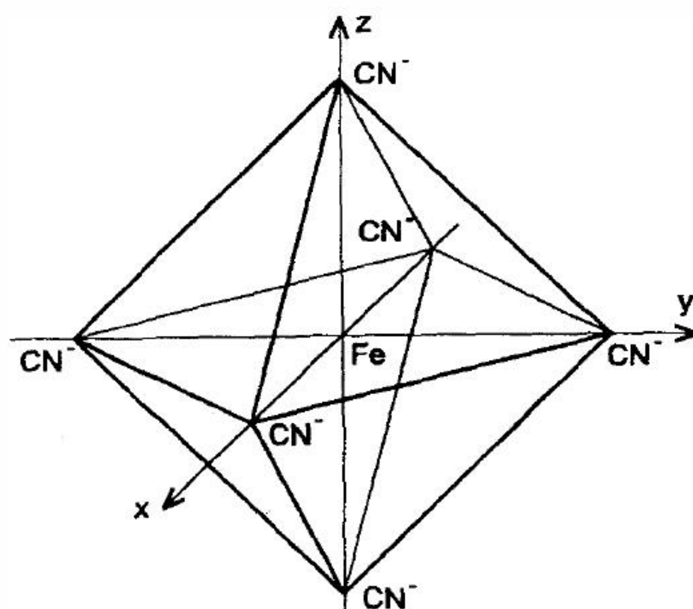
- Phức tứ diện: $[BeF_4]^{2-}$



- Phức vuông phẳng $[PtCl_4]^{2-}$



- Phức bát diện $[Fe(CN)_6]^{4-}$



XI.2 Giải thích liên kết trong phức chất theo quan niệm lai hóa của Pauling.

XI.2.1. Các luận cứ của thuyết

- Liên kết trong phức chất được hình thành là do sự xen phủ của các orbital đã lai hóa của các ion tạo phức với các orbital của phối tử với 2 electron có spin trái dấu. Nguyên tử trung tâm phải có số orbital rỗng bằng số phối tử.

- Liên kết trong phức chất là liên kết cộng hóa trị kiểu cho nhận sinh ra sự xen phủ của orbital rỗng của nguyên tử trung

tâm với orbital đã lấp đầy của phối tử. Ion trung tâm là chất nhận, phối tử là chất cho cặp electron không phân chia của phối tử.

Các phối tử thường là phân tử trung hòa H_2O, NH_3 ... hoặc các ion âm Cl^-, CN^-...

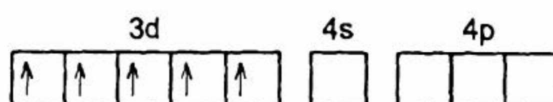
Ion trung tâm thường là kim loại chuyển tiếp có electron d.

XI.2.2 Phức spin thấp và phức spin cao

Để minh họa cho lập luận trên ta lấy ví dụ phức bát diện với ion trung tâm là Fe^{3+}.

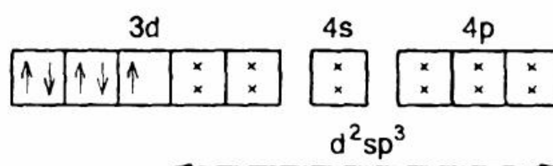
Cấu hình electron của Fe (Z = 26): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$

Cấu hình electron của Fe^{3+} $2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$



Có 2 khả năng tạo liên kết có thể xảy ra.

Fe^{3+} có thể có lai hóa d^2sp^3. Trong trường hợp này các electron ở orbital 3d bị dồn lại để 2AO rỗng tham gia lai hoá:

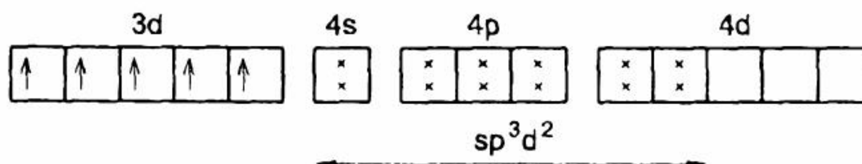


6 orbital rỗng của Fe^{3+} sẽ nhận 6 cặp electron của 6 phối tử tạo ra 6 liên kết phối trí.

Phức có 1 electron độc thân; giá trị μ_e là $\mu_e = \sqrt{3}\ \mu_B = 1{,}73\ \mu_B$. Kết quả tính cho thấy phức có tính thuận từ.

Sau khi tạo phức, số electron độc thân giảm đi (mômen từ của ion trung tâm bị nghèo đi). Phức nay được gọi là phức spin thấp. Ví dụ phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$

- Fe^{3+} có thể có lai hóa $sp^3 d^2$



6AO rỗng (1AO-4s, 3AO-4p, 2Ao-4d) lai hóa $sp^3 d^2$ của Fe^{3+} nhận 6 cặp electron của 6 phối tử tạo ra 6 liên kết phối trí.

$\mu_e = \sqrt{5(5+2)}\,.\mu_B = 5{,}9\mu$. Phức dạng này được gọi là phức spin cao - Ví dụ phức $[FeF_6]^{3-}$.

Cách giải thích này đã làm sáng tỏ được các đặc trưng của phức nhưng nó không giải thích được vạch phổ electron của phức.

XI.3 Giải thích liên kết trong phức chất bằng thuyết trường tinh thể. *

XI.3.1 Quan niệm chung.

- Thuyết trường tinh thể coi phức chất là hệ đa nguyên tử. Tương tác giữa ion tạo phức và các phối tử bao quanh là thuần tuý tĩnh điện.

- Quan niệm tĩnh điện cho rằng: Ion trung tâm và phối tử có kích thước xác định, chúng tương tác với nhau bởi các lực ion - ion hoặc ion - lưỡng cực. Theo mô hình này thì hiệu ứng cơ bản của ion trung tâm đặt vào trường tĩnh điện của các phối tử có đối xứng xác định.

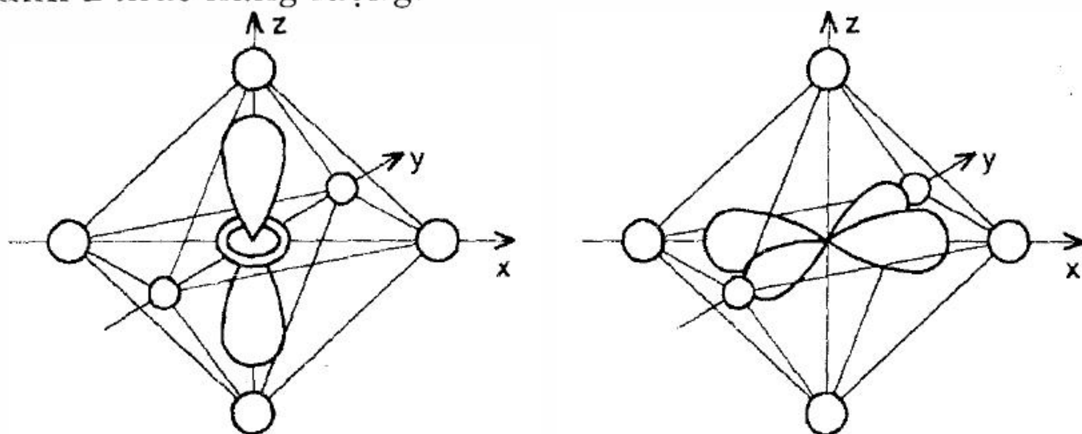
XI.3.2 Sự tách mức năng lượng của electron d trong trường tĩnh điện của phức bát diện.

Giả sử ta xét phức chất $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

Ti^{3+} có một electron độc thân ở lớp ngoài cùng d. Khi ion tạo phức Ti^{3+} còn tự do, nghĩa là chưa có tương tác của các phối tử bao quanh thì 5 orbital d có mức năng lượng như nhau.

* Còn được gọi là thuyết trường phối tử

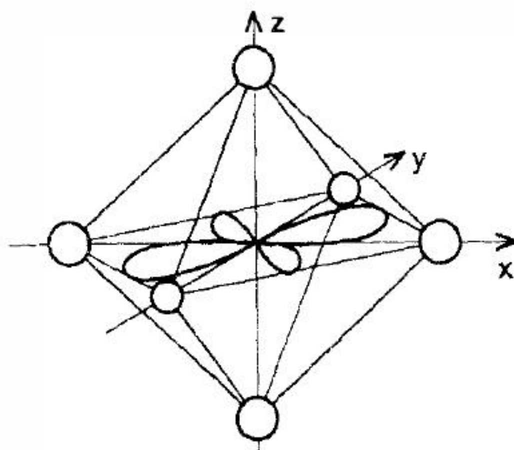
Khi có mặt của các phối tử thì giữa ion trung tâm và các phối tử có tương tác đẩy. Sự tương tác này dẫn đến sự tách thành 2 mức năng lượng.



Hình 11.1 Orbital d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ gần các phối tử.

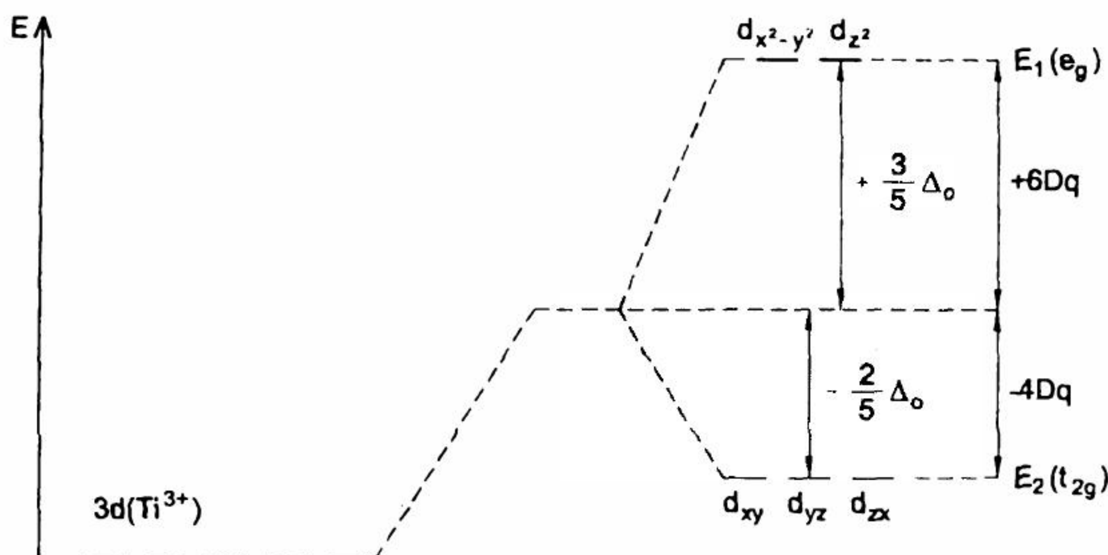
Năng lượng của electron của các orbital d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ gần các phối tử sẽ tăng lên - Mức cao (xem hình 11.3) E_1 hoặc ký hiệu e_g (theo lý thuyết nhóm).

- Năng lượng của electron của các orbital d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} xa các phối tử sẽ giảm xuống - Mức thấp (xem hình 11.3) E_2 hoặc ký hiệu t_{2g} (theo lý thuyết nhóm).



***Hình 11.2* Orbital d_{xy} xa các phối tử**

Sự tách mức này được biểu diễn trên sơ đồ sau:



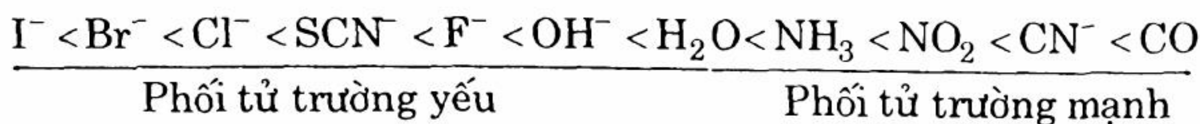
Hình 11.3 **Sự tách mức năng lượng trong phức bát diện $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$**

$E_1 - E_2 = \Delta_o$ là độ tách mức năng lượng được chia làm 10 khoảng bằng nhau. $\Delta_o = 10Dq$. Dq là đơn vị tách mức năng lượng. Nếu mức d được chọn là điểm không của thang năng lượng thì sự tách của hai mức sẽ là:

$$E_1 = +3/5\Delta_o = +6Dq; \quad E_2 = -2/5\Delta_o = -4Dq$$

Δ_o thường được xác định bằng phương pháp quang phổ và biểu thị bằng số sóng ($\bar{\nu}$).

Các dữ kiện thực nghiệm chỉ ra rằng Δ_o đặc trưng cho cường độ điện trường tạo bởi các phối tử. Với cùng một ion trung tâm nhưng có các phối tử khác nhau bao quanh thì giá trị Δ_o cũng khác nhau. Δ_o được xếp thành một dãy gọi là dãy phổ hóa học.

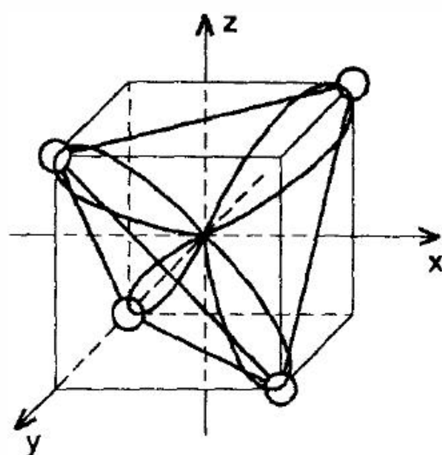


Như vậy, thuyết trường tinh thể đã giải thích thêm được sự xuất hiện vạch quang phổ (mầu sắc) đặc trưng cho trường phức.

XI.3.3 Sự tách mức năng lượng của electron d trong trường tĩnh điện của phức tứ diện

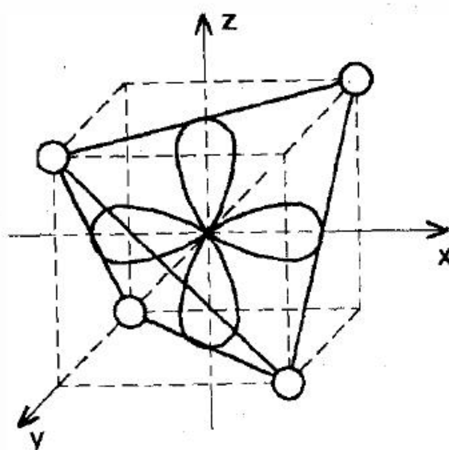
Ta xét trường hợp phức tứ diện - VCl_4 - Cũng giống như trường hợp phức bát diện, sự tương tác giữa ion trung tâm và phối tử phụ thuộc vào khoảng cách của AO - d với phối tử. Để dễ hình dung ta có thể minh họa sự tách mức năng lượng thông qua hình vẽ.

Quả vậy, sự tương tác của AO - d_{xy} (d_{yz}, d_{xz}) với phối tử ở 4 đỉnh tứ diện là khá mạnh (AO-d_{xy} hướng thẳng vào phối tử - ở khoảng cách gần nhau) làm cho năng lượng electron của các AO này tăng lên. (Xem hình 11.4)



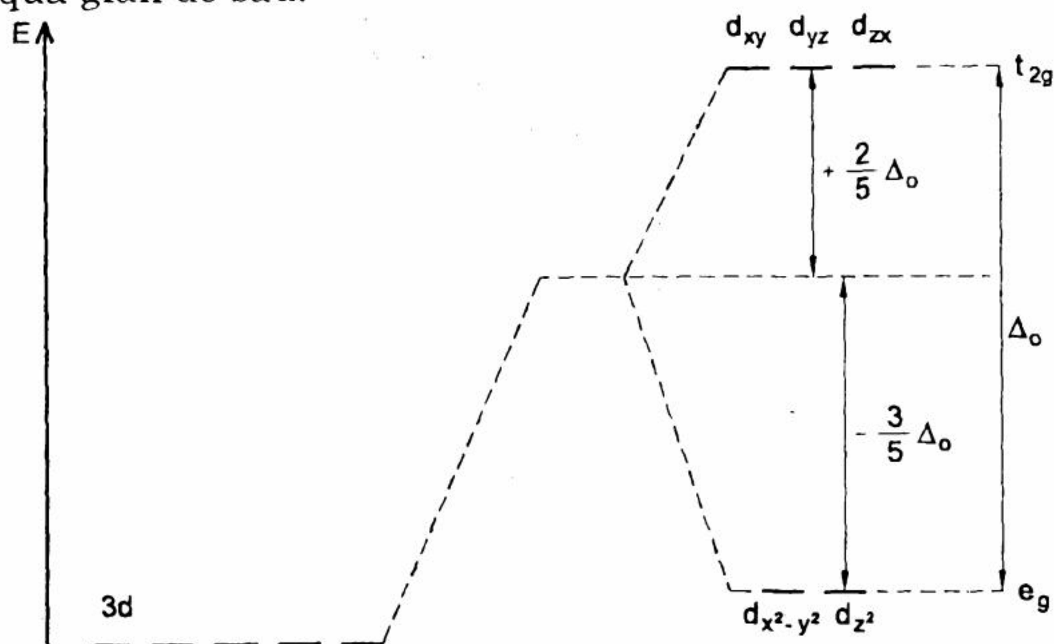
Hình 11.4 AO-d_{xy} gần các phối tử trong phức tứ diện.

Ngược lại, sự tương tác giữa $AO-d_{x^2-y^2}$ (d_{z^2}) và phối tử lại yếu hơn (khoảng cách ở xa hơn $AO-d_{x^2-y^2}$ không hướng trực tiếp vào phối tử) nghĩa là năng lượng electron của AO - này giảm xuống (xem hình 11.5)



Hình 11.5 $AO-d_{x^2-y^2}$ **các phối tử ở các đỉnh trong phức tứ diện.**

Sư tách mức năng lượng vừa trình bày ở trên có thể minh họa qua giản đồ sau:

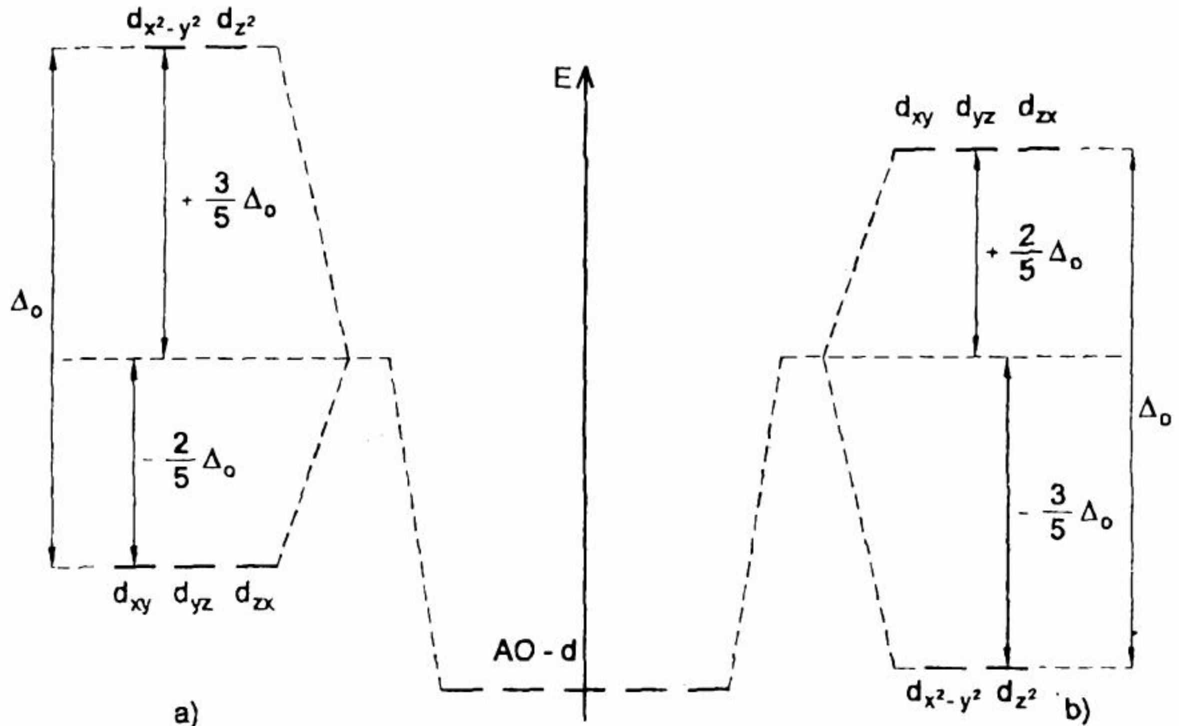


***Hình 11.6* Sự tách mức năng lượng trong phức tứ diện.**

Có thể nói sự tách mức năng lượng electron phụ thuộc vào nhiều yếu tố như bản chất của phối tử, cấu trúc hình học của

phức chất, khoảng cách từ phối tử đến các AO của ion trung tâm v.v...

Những điều trình bày trên đây có thể tóm lược trong giản đồ sau đây cho 2 dạng cấu trúc điển hình của phức chất (xem hình 11.7)

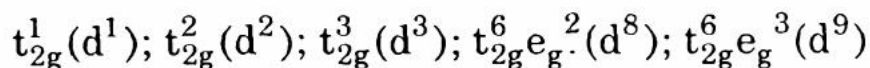


Hình 11.7 Sự tách mức năng lượng AO - d đối với phức bát diện (a) và phức tứ diện (b).

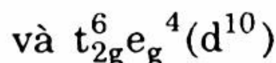
XI.3.4 Tính chất từ của phức

Sau khi phức được hình thành thì sự sắp xếp các electron vào các mức năng lượng bị tách ra phụ thuộc chủ yếu vào mối tương quan giữa năng lượng tách Δ_o và năng lượng ghép đôi electron P. Năng lượng P được xem là năng lượng cần thiết phải sản ra để đưa 1 electron độc thân từ 1AO riêng rẽ về ghép đôi với 1 electron độc thân khác đã có sẵn trên 1AO. Để cụ thể hóa ta xét phức bát diện. Đối với phức này, khi hình thành liên kết phối trí năng lượng bị tách ra làm 2: $e_g(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ và $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$

Đối với AO-d có cấu hình d^1, d^2, d^3, d^8, d^9. d^{10} thì việc sắp xếp các electron trên 2 mức năng lượng e_g và t_{2g} không phụ thuộc vào đại lượng Δ_o. Theo qui tắc chung ta có thể dễ dàng viết cấu hình electron của phức là:



$$t_{2g}^1(d^1);\ t_{2g}^2(d^2);\ t_{2g}^3(d^3);\ t_{2g}^6 e_g{}^2(d^8);\ t_{2g}^6 e_g{}^3(d^9)$$



và $t_{2g}^6 e_g{}^4(d^{10})$

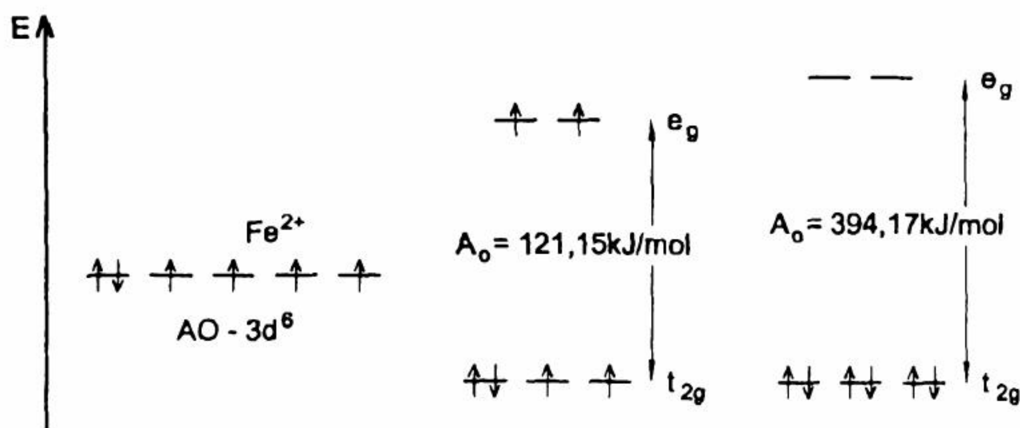
Ngược lại đối với các AO - d có cấu hình d^4, d^5, d^6, d^7, thì cấu hình electron của phức phụ thuộc vào tương quan giữa Δ_o và P, nghĩa là phụ thuộc vào trường mạnh hay trường yếu trong dãy phổ hóa học.

Xét phức bát diện $[Fe(H_2O)_6]^{2-}$ và $[Fe(CN)_6]^{4-}$: Fe^{2+} $1s^2$ $2s^2$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^6$. Như vậy trên AO-3d có 6 electron người ta lại biết các giá trị Δ_o và P như sau:

$$P(Fe^{2+}) = 210{,}25 \text{ kj/mol}$$

Δ_o của $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ = 121, 15 kj/mol

Δ_o của $[Fe(CN)_6]^{4-}$ = 394,17 kj/mol



Hình 11.8 **Phức spin thấp và phức spin cao**

Từ các số liệu thu được cho P và Δ_o ta nhận thấy đối với phức thuộc trường yếu $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ có Δ_o < P các electron được sắp xếp lần lượt từ mức năng lượng thấp t_{2g} đến mức năng lượng

cao e_g, số electron còn lại sẽ được ghép đôi ở mức t_{2g}. Cấu hình electron của phức là: $t_{2g}^4 e_g^2$. Số electron độc thân trên các AO là 4, không nghèo đi so với trạng thái ion Fe^{2+} ban đầu vì vậy, phức thu được là phức spin cao (xem hình 11.9). Đối với phức thuộc trường mạnh $Fe(CN)_6]^{4-}$ có $\Delta_o > P$ nên 6 electron trên AO-3d của Fe^{2+} dễ dàng ghép thành 3 đôi và chiếm cứ mức năng lượng thấp t_{2g}. Trong trường hợp này cấu hình electron của phức là: t_{2g}^6. Các electron đã ghép đôi, phức thu được không còn electron độc thân, nghĩa là số electron độc thân bị nghèo đi so với trạng thái ban đầu vì vậy phức xem xét là phức spin thấp (xem hình 11.8).

Đối với các phức khác ta cũng có thể xem xét 1 cách cụ thể từ cấu hình AO-d và các giá trị Δ_o và P để rút ra các kết luận cần thiết (xem bảng 11.1)

Bảng 11.1 Một số giá trị P và Δ_o đối với phức bát diện

Cấu hình	Ion tạo phức	P (Kj/mol)	Phối tử	Δ_o (Kj/mol)	Loại phức spin
d^4	Cr^{2+}	280,90	H_2O	165,95	Cao
	Mn^{3+}	337,74	H_2O	250,80	Cao
d^5	Mn^{2+}	304,30	H_2O	93,21	Cao
	Fe^{3+}	358,23	H_2O	163,44	Cao
d^6	Fe^{2+}	210,25	H_2O	124,15	Cao
			CN^-	394,17	Thấp
d^6	Co^{3+}	250,80	F^-	155,08	Cao
			NH_3	275,04	Thấp
d^7	Co^{2+}	268,77	H_2O	111,18	Cao

Như vậy thuyết trường tinh thể cho phép ta khả năng đoán nhận được tính chất từ của phức (thuận từ hay nghịch từ).

XI.4 Giải thích liên kết trong phức bằng phương pháp MO

XI.4.1 Đặt vấn đề

Để định lượng chặt chẽ sự tương tác giữa các orbital của ion trung tâm và phối tử người ta áp dụng phương pháp MO để xem xét. Nhưng do tính phức tạp của vấn đề, ít nhất về mặt toán học, nên ta chỉ xét thuyết này dưới góc độ mô tả và giới hạn ở liên kết σ.

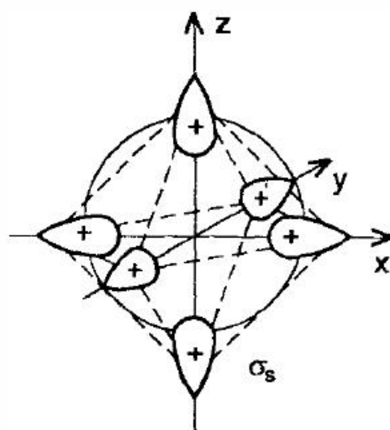
XI.4.2 Ví dụ minh hoạ

Giả sử xét phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ dạng ML_6

Ti^{3+} có các orbital hóa trị là 4s, 4p và 3d hay tổng quát ion M^{3+} có các orbital hóa trị ns, np và (n-1)d

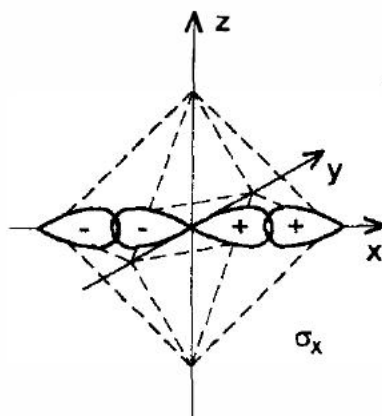
Chúng ta xét lần lượt các tổ hợp các orbital nguyên tử.

Tổ hợp 4s (ns) của ion trung tâm (Ti^{3+}) và các orbital của phối tử dẫn đến hình thành 2MO: MO - σ liên kết và MO - σ* phản liên kết (xem hình 11.9).



Hình 11.9 **Sự xen phủ giữa các AO-s của Ti^{3+} và phối tử**

Tổ hợp mỗi orbital nguyên tử 4p (np) của ion trung tâm có thể xen phủ được với 2 orbital của phối tử nên tạo ra 6MO gồm 3 MO- σ (σ_x, σ_y, σ_z) liên kết và 3MO-σ* phản liên kết ($\sigma_x^*, \sigma_y^*, \sigma_z^*$) (xem hình 11.10)

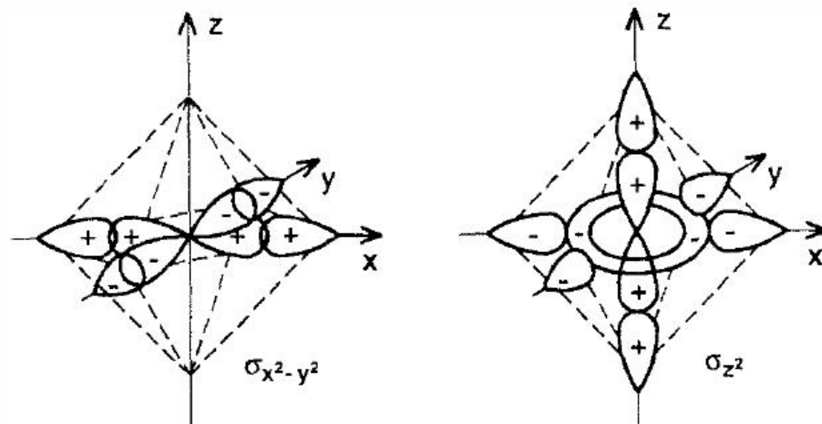


Hình 11.10 **Sự xen phủ giữa các AO-p của Ti^{3+} với các MO của phối tử**

- Tổ hợp 3d ((n-1)d). Sự tổ hợp này khá phức tạp. Orbital $3d_{z^2}$ của ion trung tâm sẽ xen phủ với 6 orbital phối tử cho ta 2 MO.

MO- σ_{z^2} liên kết và $\sigma^*_{z^2}$ phản liên kết.

Orbital $3d_{x^2-y^2}$ chỉ xen phủ với 4 orbital phối tử cũng cho 2 MO: MO - $\sigma_{x^2-y^2}$ liên kết và $\sigma^*_{x^2-y^2}$ phản liên kết (xem hình 11.11)



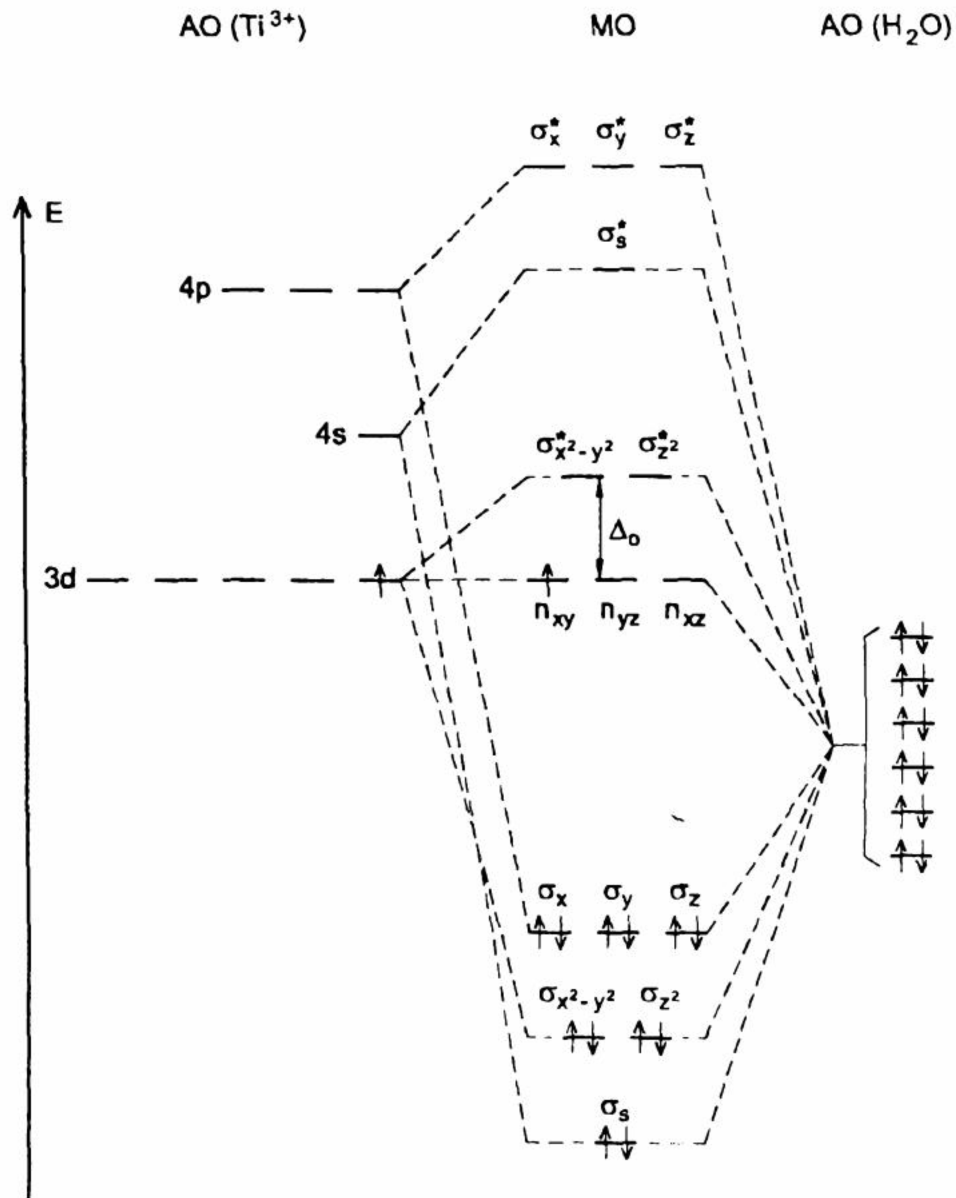
Hình 11.11. **Sự xen phủ các AO-d của Ti^{3+} với các MO của phối tử.**

Các orbital d_{xy}; d_{yz}, d_{zx} của ion trung tâm Ti^{3+} không xen phủ được với các orbital của phối tử. Các orbital này sẽ là MO - π không liên kết được ký hiệu là n_{xy}, n_{yz} và n_{zx}.

Giản đồ năng lượng MO của phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ được trình bày trên hình 11.12. Từ giản đồ thu được ta có cấu hình electron của phức là:

$$\sigma_{s^2}\ \sigma_{z^2}\ \sigma^2_{x^2-y^2}\ \sigma^2_x\sigma^2_y\ \sigma^2_z\ n^1_x$$

trên MO n_{xy} có 1 electron độc thân nên phức có tính thuận từ



Hình 11.12 **Giản đồ MO của phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$**

Qua việc mô tả liên kết trong phức bằng phương pháp MO một lần nữa cho thấy tính chất tổng quát của phương pháp. Nếu được tính toán chi tiết ta sẽ có các giá trị hữu ích để xem xét bản chất của liên kết.

Theo phương pháp tổ hợp tuyến tính, người ta có thể xây dựng được các MO liên kết (MO-σ) và các MO phản liên kết (MO-σ*).

Đối với AO-4s của Ti^{3+}:

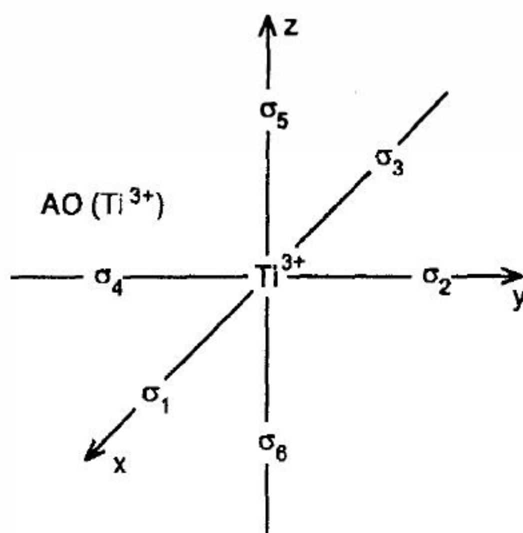
AO-4s sẽ xen phủ với 6 MO của phối tử tạo thành 1 MO-σ_s và 1 MO-σ_s*.

$$\sigma_s = c_1 4s + c_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$\sigma^*_s = c_1 4s - c_2 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

Đối với AO-4p ($4p_x$, $4p_y$, $4p_z$):

Các AO-4p có khả năng xen phủ với MO- phối tử dọc theo các trục toạ độ (xem hình 11.13)



Hình 11.13 **Trục toạ độ trong phức bát diện**

Kết quả tổ hợp dẫn tới các MO-σ và MO-σ* như sau:

$$\sigma_z = c_3 4p_z + c_4(\sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\sigma_z^* = c_3 4p_z - c_4(\sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\sigma_x = c_5 4p_x + c_6(\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\sigma_x^* = c_5 4p_x - c_6(\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\sigma_y = c_7 4p_y + c_8(\sigma_2 - \sigma_4)$$

$$\sigma_y^* = c_7 4p_y - c_8(\sigma_2 - \sigma_4)$$

Đối với AO-3d ($3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}, 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}$):

AO $-3d_{x^2-y^2}$ sẽ xen phủ với các MO của phối tử dọc theo trục x và y

$$\sigma_{x^2-y^2} = C_9 3d_{x^2-y^2} + C_{10}(\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4)$$

$$\sigma^*_{x^2-y^2} = C_9 3d_{x^2-y^2} - C_{10}(\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4)$$

AO - $3d_{z^2}$ có khả năng xen phủ với cả 6 MO của phối tử.

$$\sigma_{z^2} = C_{11} 3d_{z^2} + C_{12}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\sigma^*_{z^2} = C_{11} 3d_{z^2} - C_{12}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

3AO-d còn lại không xen phủ với MO của phối tử để tạo thành các MO-σ, chúng có khả năng hình thành các MO-π. Trong trường hợp này các AO-3d của Ti^{3+} sẽ trở thành các MO không liên kết: n_{xy}, n_{yz} và n_{zx}.

Những điểm trọng yếu chương 11

1. Phức chất có công thức chung $[ML_x]^n X_n$. Tuỳ thuộc vào ion tạo phức M và phối tử L mà phức chất có các cấu trúc hình học khác nhau như tứ diện, vuông phẳng, bát diện v.v...

2. Liên kết phối trí được hình thành theo quan niệm lai hóa là do sự xen phủ của các AO lai hóa thuộc ion tạo phức với các MO của phối tử.

3. Theo thuyết trường tinh thể, liên kết trong phức chất là do sự tương tác tĩnh điện giữa ion tạo phức và các phối tử bao

quanh tạo nên. Quá trình hình thành phức dẫn tới sự tách mức năng lượng $\Delta_o = \frac{hc}{\lambda}$. Sự sắp xếp các electron vào các mức năng lượng bị tách ra phụ thuộc vào tương quan giữa năng lượng tách Δ_o và năng lượng ghép đôi P.

4. Sự hình thành liên kết trong phức theo thuyết MO dựa trên sự tổ hợp các AO của ion tạo phức và các MO phối tử. Sự tổ hợp này tạo ra các MO liên kết và các MO phản liên kết trên một giản đồ MO.

Phần III

TRẠNG THÁI NGƯNG TỤ CỦA CÁC CHẤT

Chương XII

CÁC HỆ NGƯNG TỤ, LIÊN KẾT VÀ CẤU TRÚC TINH THỂ

XII.1 Mở đầu

Nói chung, vật chất tồn tại ở 3 trạng thái: rắn, lỏng và khí. Nói một chất ở trạng thái này hay trạng thái khác là tuỳ thuộc xem chúng đang ở vào những điều kiện xác định nào. Nói cách khác, trạng thái tập hợp của các chất không phải là cố định mà thay đổi tuỳ theo điều kiện tồn tại của chúng.

XII.2 Các căn cứ để phân loại trạng thái

Muốn biết vật chất tồn tại ở trạng thái nào ta căn cứ vào các yếu tố chính sau đây:

- Chuyển động nhiệt của hạt cho biết sự phân bố và khuynh hướng chiếm toàn bộ thể tích không gian xác định. Yếu tố này được đánh giá bằng động năng chuyển động nhiệt của hạt (T).

- Lực hút giữa các hạt. Sự liên kết các hạt lại với nhau thành những tập hợp chặt chẽ với những cấu trúc xác định là yếu tố khá đặc trưng cho từng trạng thái. Yếu tố này được đánh giá bằng thế năng tương tác giữa các hạt (U).

Dựa vào 2 yếu tố này, chúng ta có thể xem xét các trạng thái vật chất khác nhau.

Ở trạng thái khí, động năng chuyển động nhiệt lớn hơn nhiều lần thế năng tương tác giữa các hạt. Các hạt (phân tử khí) chuyển động gần như tự do (chuyển động Brown) chúng va chạm đàn hồi với nhau và với thành bình. Chuyển động này bao gồm cả chuyển động tịnh tiến, quay lẫn dao động.

Ở trạng thái lỏng, động năng của chuyển động nhiệt không trội hơn nhiều thế năng tương tác giữa các hạt. Chuyển động của chất lỏng vẫn bị ràng buộc bởi lực Van der Waals không thể tự do được. Vì vậy chất lỏng có thể tích xác định nhưng không có hình dạng xác định.

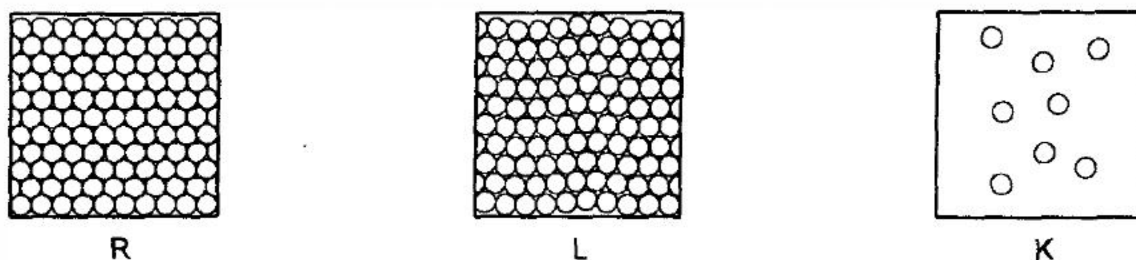
Ở trạng thái tinh thể, thế năng tương tác giữa các hạt lớn hơn hẳn động năng chuyển động nhiệt của các hạt, do đó các hạt được sắp xếp thành những cấu trúc xác định. Trong trường hợp này hạt hầu như chỉ còn khả năng dao động quanh vị trí cân bằng.

Để dễ hình dung những điều trình bày trên đây ta có thể tóm tắt trong bảng sau:

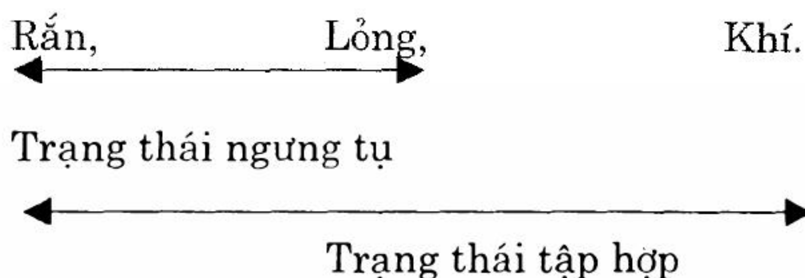
Bảng 12.1 **Một số đặc trưng với các trạng thái**

Trạng thái / Các đặc trưng	Rắn	Lỏng	Khí
Chuyển động	Dao động	Tịnh tiến, quay dao động	Tịnh tiến, quay dao động
Khoảng cách giữa các hạt (d)	Bé, cỡ kích thước hạt	Tăng lên quá cỡ kích thước hạt	Khá lớn so với kích thước hạt
Quan hệ giữa U và T	U > T	U ≈ T	U < T
Hình dạng	Hình dạng và thể tích được bảo toàn	Có thể tích nhưng không có hình dạng	Không có thể tích không có hình dạng

Ta cũng biểu diễn trạng thái của vật chất bằng hình ảnh sau đây (xem hình 12.1)



Hình 12.1 Các trạng thái tập hợp



Trạng thái lỏng và khí được đề cập trong giáo trình hóa học đại cương.

Trong giáo trình này chúng ta chỉ xem xét trạng thái rắn mà chủ yếu là các dạng liên kết của chúng.

XII.3 Trạng thái rắn

XII.3.1 Tinh thể và chất vô định hình

Giữa tinh thể và chất vô định hình có sự khác nhau cơ bản như sau:

1. Chất tinh thể:

Các đặc trưng chính của tinh thể là:

Các hạt (nguyên tử, phân tử hay ion) được sắp xếp theo 1 hình dạng xác định trong tinh thể. Trật tự sắp xếp theo hình dạng xác định trong tinh thể. Trật tự sắp xếp này quyết định đến hình dạng và tính đối xứng của tinh thể mà ta sẽ xem xét ở các mục tiếp theo.

- Đối với một tinh thể xác định khi tăng nhiệt độ thì sự chuyển từ pha rắn sang pha lỏng được thể hiện rất rõ nét. Nói cách khác tinh thể có nhiệt độ nóng chảy xác định.

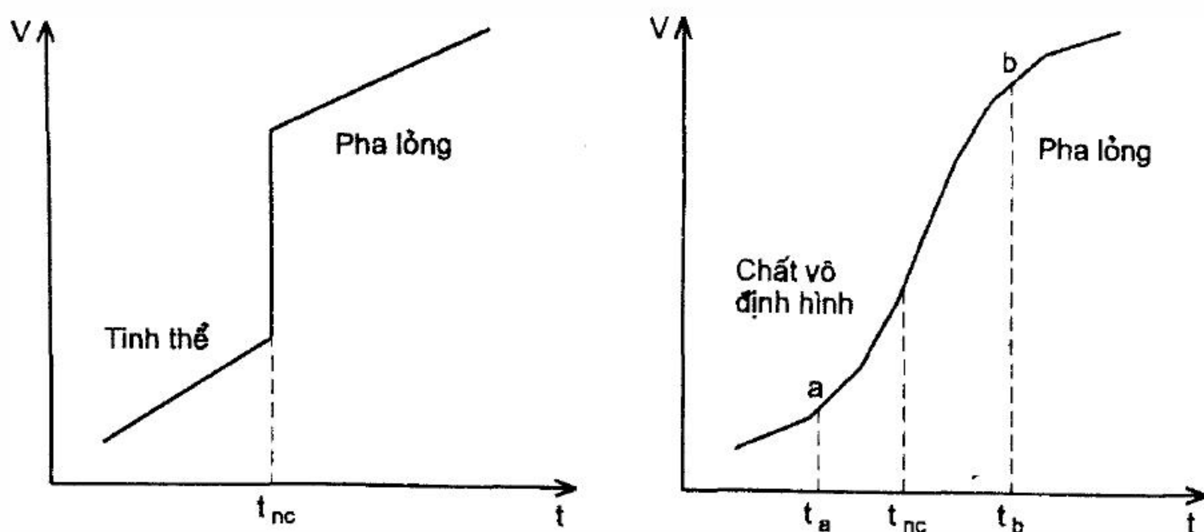
- Tinh thể có tính định hướng (hay bất đẳng hướng) cao. Các tính chất như độ bền cơ học, sự khúc xạ ánh sáng, tính dẫn điện, dẫn nhiệt, vận tốc hòa tan... theo những phương khác nhau sẽ khác nhau.

2. Chất vô định hình

Ngược với tinh thể, các chất vô định hình có các đặc trưng sau:

- Ở chất vô định hình, các hạt được sắp xếp hỗn độn không theo một trật tự xác định. Đôi khi người ta gọi chất vô định hình là chất lỏng quá lạnh.

- Khi tăng nhiệt độ cho chất vô định hình ta quan sát thấy điểm chảy của chúng không "sắc", nét, nghĩa là khoảng nóng chảy kéo dài. Khoảng kéo dài này tuỳ thuộc vào từng chất một. Nói cách khác, chất vô định hình không có điểm nóng chảy xác định. Ta có thể hình dung sự khác nhau này trên đồ thị biểu diễn của hình 12.2.



Hình 12.2 **Sự phụ thuộc V và t_{nc} đối với tinh thể và chất vô định hình**

- Chất vô định hình không có tính định hướng (hay tính đẳng hướng) như trong tinh thể. Nghĩa là các tính chất vật lý và hóa học về mỗi hướng là như nhau.

Những đặc tính nêu trên trong thực tế không thể phân biệt hoàn toàn nghiêm ngặt. Vì rằng với cùng một chất nhưng ở những điều kiện khác nhau chúng có thể tồn tại ở dạng tinh thể hay dạng vô định hình và chúng có thể biến đổi từ dạng này sang dạng khác. Ngày nay bằng những phương pháp hiện đại như tia X, kính hiển vi có độ phân giải cao v.v... chỉ ra rằng ngay trong chất vô định hình như thuỷ tinh vẫn có cấu trúc vi tinh thể.

Trong những chương sau ta sẽ xem xét các dạng liên kết trong tinh thể.

Trước khi đề cập đến vấn đề này ta lướt qua những khái niệm có liên quan đến cấu trúc tinh thể.

XII.3.2 Khái niệm về các hệ tinh thể

1. Mạng tinh thể

Sự phân bố các phân tử, nguyên tử hay ion trong tinh thể được tuân theo những qui luật nhất định đặc trưng cho cấu trúc nội tại tinh thể.

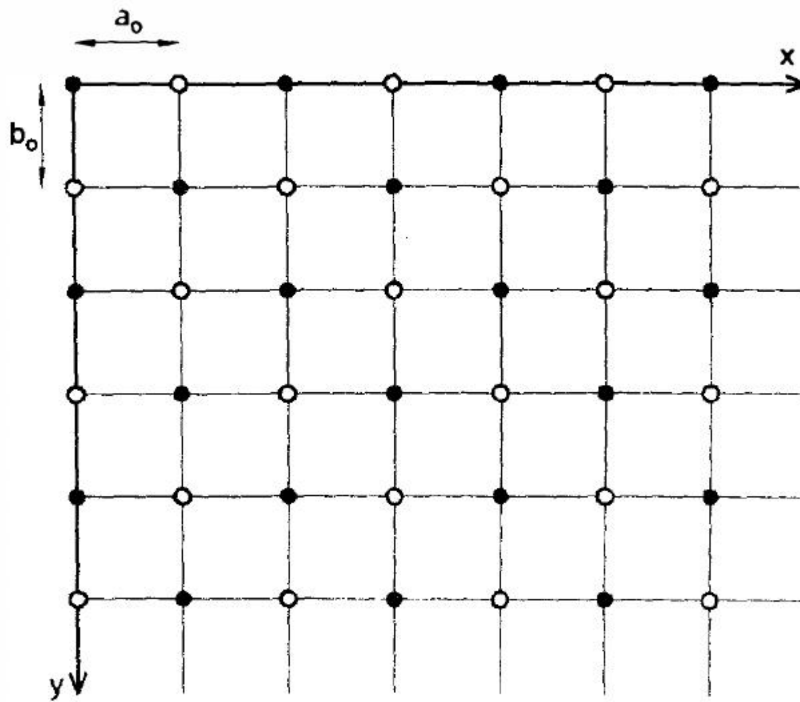
Giả sử ta khảo sát mạng lưới tinh thể.

- Từ 1 điểm đầu nào đó ta tịnh tiến điểm đó theo 1 phương xác định (phương X) 1 đoạn a_o. Kết quả thu được một dãy điểm (mạng điểm một chiều). Xem hình 12.3



Hình 12.3 **Mạng điểm 1 chiều**

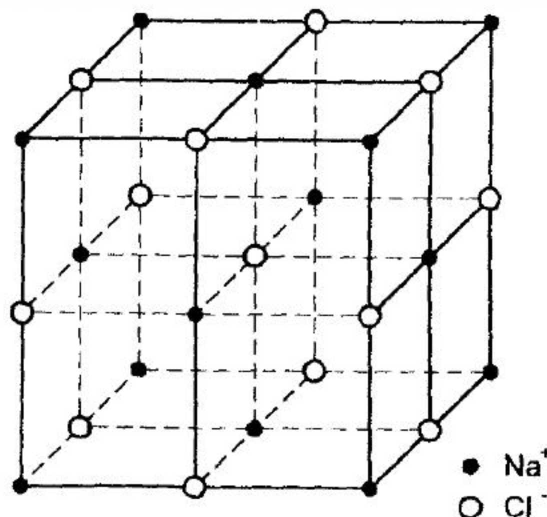
- Cũng từ điểm đầu này ta tịnh tiến theo một phương khác (phương y chẳng hạn) được đoạn b_o. Các điểm thu được dọc theo 2 phương x và y sẽ cho ta một lưới điểm hay mặt lưới (mạng điểm hai chiều). Xem hình 12.4a



Hình 12.4a **Mạng điểm hai chiều**

- Ta cũng lập lại sự tịnh tiến theo chiều thứ 3 (phương z) trong không gian sẽ dẫn đến sự hình thành mạng lưới không gian (mạng điểm 3 chiều). Xem hình 12.4b.

Như vậy, một mạng lưới không gian có thể được xem như những hình hộp tạo thành bởi các vectơ tịnh tiến: Trong mạng lưới không gian, các hạt chiếm giữ các điểm mạng gọi là nút lưới.



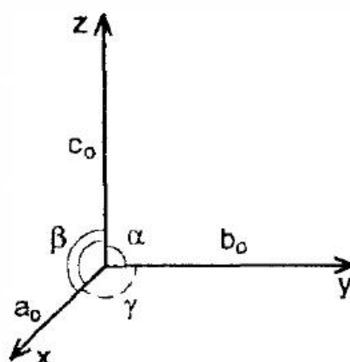
Hình 12.4b **Mạng điểm 3 chiều hay mạng lưới không gian**

Thông thường trong tinh thể học người ta chọn hệ toạ độ mà cả 3 trục đi qua một điểm mạng trùng với phương của các cạnh hình hộp. Một hình hộp cơ sở được gọi là một tế bào cơ bản (tế bào cơ sở).

2. Tính đối xứng của tinh thể.

Một đặc điểm quan trọng của tinh thể là có tính đối xứng cao. Để phân loại hệ tinh thể có nhiều cách biểu diễn khác nhau. Một trong các cách đó là dựa vào tương quan giữa cạnh của tế bào cơ sở và các góc hợp thành.

Thông thường người ta chọn 1 hệ trục toạ độ có điểm gốc đi qua 1 điểm mạng và 3 trục trùng với phương của 3 cạnh tế bào cơ sở (xem hình 12.5). Chiều dài của vectơ a_o, b_o, c_o và các góc α, β, γ gọi là hằng số mạng.



Hình 12.5 **Hệ toạ độ qui ước**

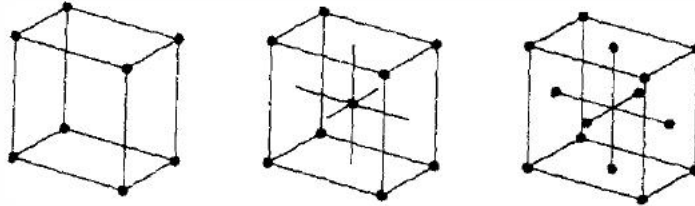
Dựa vào tính đối xứng người ta chia tinh thể thành 7 hệ chính (xem bảng 12.2 và hình 12.6)

Bảng 12.2 **Các hệ tinh thể quan trọng**

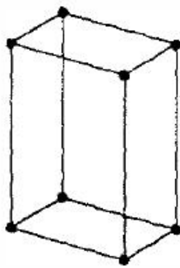
No	Hệ tinh thể	Các cạnh	Các góc	Ví dụ
1	Lập phương	$a_o = b_o = c_o$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	NaCl
2	Bốn phương (tứ giác)	$a_o = b_o \neq c_o$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Sn trắng
3	Sáu phương (lục giác)	$a_o = b_o \neq c_o$	$\alpha=\beta=90°$; $\gamma=120°$	Than chì
4	Ba phương (mặt thoi)	$a_o = b_o = c_o$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	$CaCO_3$
5	Trực thoi	$a_o \neq b_o \neq c_o$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	S (trực thoi)
6	Một xiên (đơn tà)	$a_o \neq b_o \neq c_o$	$\alpha = \beta = 90°$; $\gamma \neq 90°$	S (đơn tà)
7	Ba xiên (tam tà)	$a_o \neq b_o \neq c_o$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$CuSO_4.5H_2O$

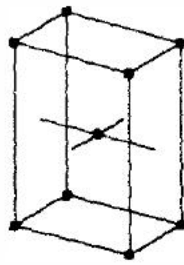
3. Chỉ số Miller

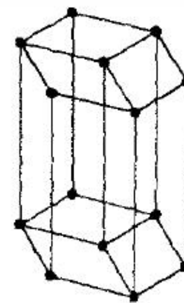
Để mô tả các mặt khối trong mạng tinh thể người ta sử dụng các chỉ số Miller được kí hiệu là (hkl).



Hệ lập phương

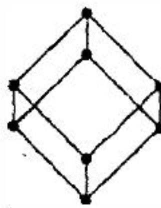




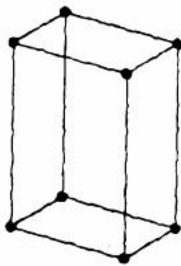


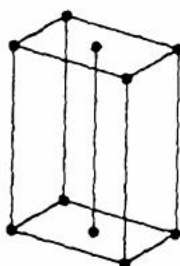
Hệ bốn phương

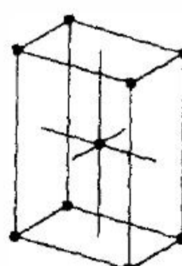
Hệ sáu phương

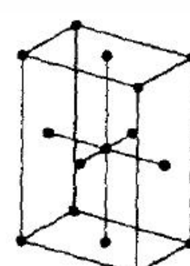


Hệ ba phương

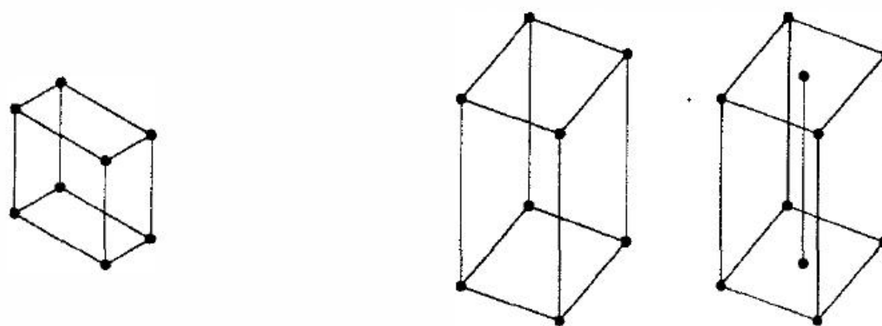




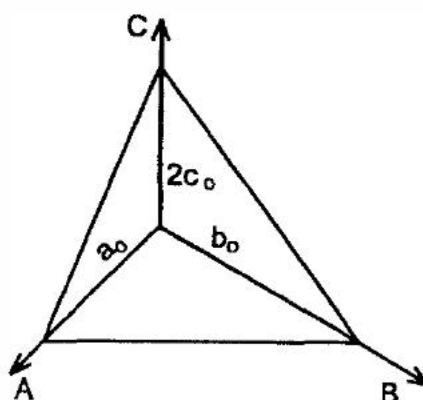




Hệ trực thoi



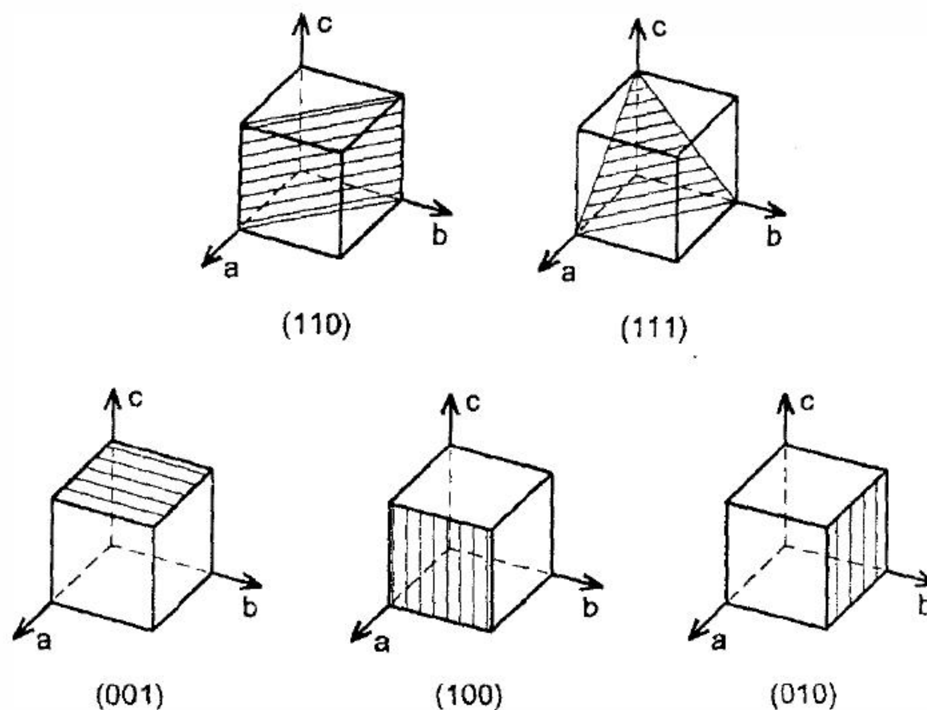
Hình 12.6 **Các hệ đơn tinh thể**



Hình 12.7 Mặt lưới tinh thể

Giả sử ta xét mặt phẳng ABC cắt 3 trục lần lượt tại a_o, b_o và $2c_o$. Giá trị a_o, b_o, c_o, được chọn làm đơn vị cho các trục toạ độ tương ứng và cắt các trục tại các đoạn 1, 1, 2. Ta lập trị số nghịch đảo của các hệ số trên: 1/1, 1/1, 1/2 rồi nhân những phân số thu được với bội số chung nhỏ nhất của các mẫu số, cuối cùng sẽ được các số nguyên 2, 2, 1. Mặt phẳng ABC khảo sát được gọi là mặt (2 2 1). Chỉ số (h k l) = (2 2 1) là chỉ số Miller của mặt ABC. Trường hợp điểm cắt tại 1 trục nào đó nằm ở vô cực, nghĩa là mặt song song với trục trên thì chỉ số tương ứng sẽ là 0.

Ta lấy chỉ số Miller của một số mặt trong mạng lập phương làm ví dụ minh họa (xem hình 12.8)



Hình 12.8 **Một số chỉ số Miller trong mạng lập phương**

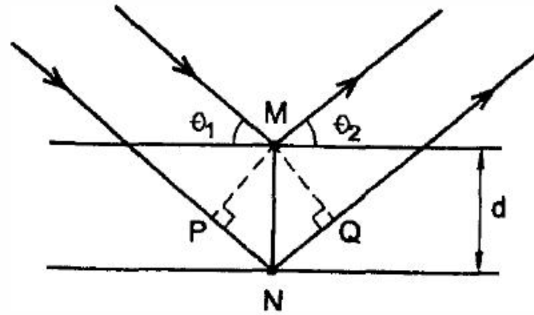
XII.3.3 Phương pháp nghiên cứu tinh thể

Cấu trúc tinh thể có thể xác định bằng nhiều phương pháp khác nhau. Một trong các phương pháp đó là phương pháp nhiễu xạ tia X. Cơ sở của nhiễm xạ tia X là phương trình Bragg.

Như đã biết tinh thể được xếp thành những mặt lưới tạo bởi ion, nguyên tử hay phân tử. Trong mạng tinh thể này có nhiều mặt (lớp) lưới song song với khoảng cách d như nhau.

Khi ta chiếu 1 chùm tia X song song đơn sắc đập vào các mặt lưới song song tạo thành góc tới θ_1, sau đó các tia này bị phản xạ với góc θ_2. Theo định luật phản xạ có $\theta_1 = \theta_2 = \theta$

Từ hình vẽ PN + NQ = 2dsinθ.



Hình 12.9 **Nhiễu xạ tia X trên mạng tinh thể.**

Mặt khác, do hiện tượng giao thoa khi quãng đường đi $\Delta x = PN + NQ$ của các tia phản xạ bằng bội số nguyên lần bước sóng λ thì dao động đạt tới biên độ cực đại $\Delta x = \lambda n$ với n = 1, 2, 3...

Như vậy ta có $$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (12.1)$$

Đó là phương trình cơ sở dùng để xác định cấu trúc tinh thể. Phương trình này gọi là phương trình Bragg.

Theo phương trình này khi biết λ và góc θ ta dễ dàng xác định được khoảng cách d.

Như thế, dựa vào phương trình Bragg cùng với các phương pháp thực nghiệm khác nhau người ta có thể xác định được hằng số mạng của tế bào tinh thể cơ sở, các góc giữa các cạnh trong tế bào cũng như thể tích và từ đó suy ra được hệ tinh thể.

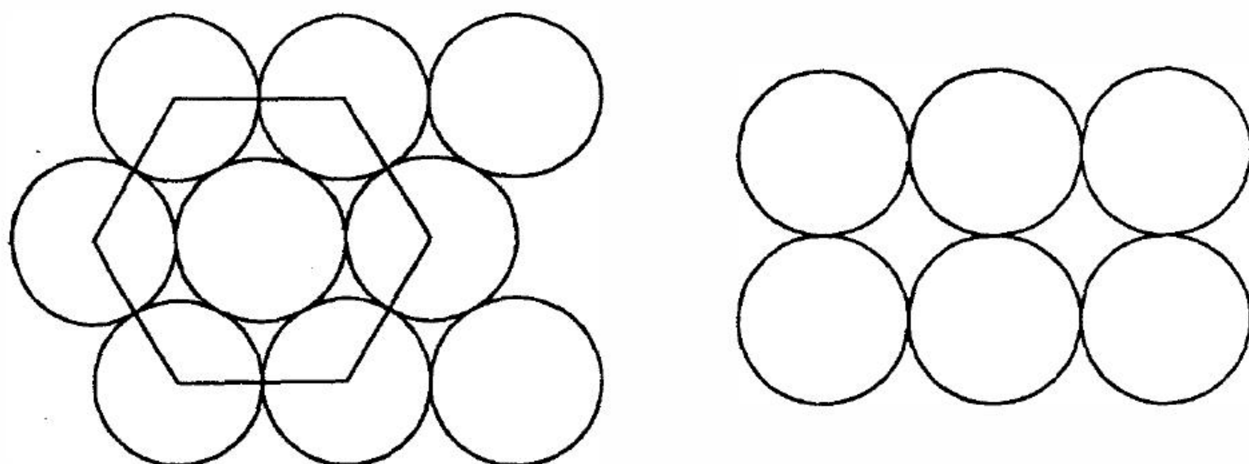
XII.3.4 Đặc điểm cấu trúc tinh thể

Ta đã biết trạng thái bền vững nhất của tinh thể là trạng thái ứng với năng lượng bé nhất nghĩa là ở trạng thái này sẽ đạt được một số lớn nhất các ion khác dấu tiếp xúc với nhau.

1. Sự sắp xếp các quả cầu khít nhất

a. Các khả năng xếp khít của các quả cầu đồng nhất. Để tiện lợi cho việc xem xét các khả năng xếp khít, chúng ta coi các ion, nguyên tử hay phân tử như là những quả cầu đồng nhất. Với những quả cầu này ta có 2 cách sắp xếp chúng trên một lớp.

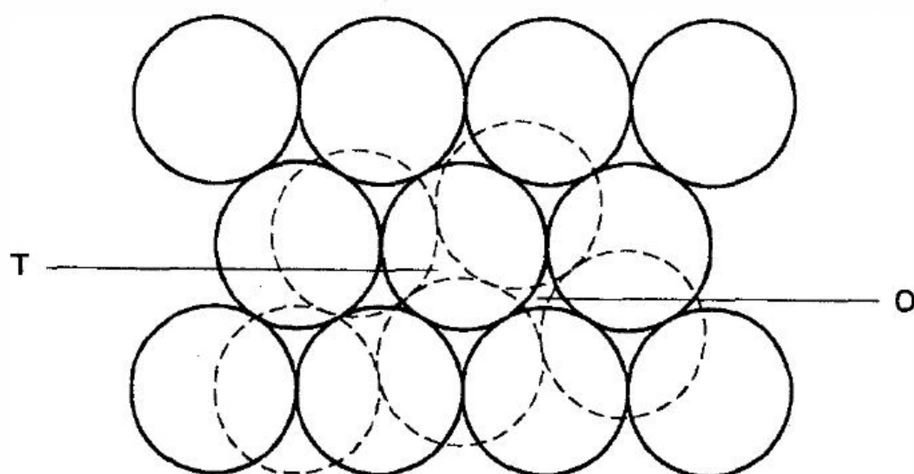
Cách thứ nhất là theo hình 4 phương (4 cạnh) và cách thứ hai theo hình sáu phương (6 cạnh). Một cách trực giác từ hình vẽ ta nhận thấy cách sắp xếp thứ hai đạt được tiêu chuẩn khít hơn. Cách này được gọi là sự sắp xếp sáu phương khít nhất.



Hình 12.10 **Các kiểu sắp xếp quả cầu trên 1 lớp**

b. Sự sắp xếp sáu phương khít nhất

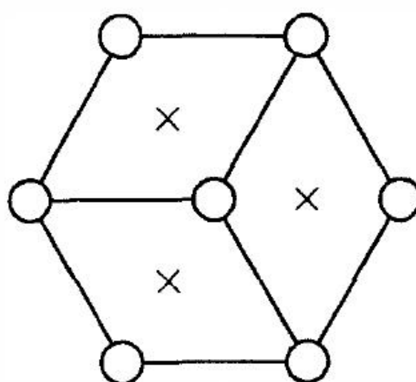
Ở trường hợp này ta nhận thấy 1 quả cầu được xếp khít khi tiếp xúc với 6 quả cầu bao quanh. Ta kí hiệu lớp thứ 1 là lớp A. Trên lớp thứ 2 (lớp B) người ta phải xếp quả cầu sao cho nó nằm lọt vào chỗ lõm xuống của 3 quả cầu thuộc lớp thứ 1 (lớp A). Quan sát sự sắp xếp này người ta thấy có 2 loại hốc (khoảng không gian trống) khác nhau. Loại hốc thứ nhất được gọi là hốc tứ diện T. Loại hốc thứ hai được ký hiệu là hốc bát diện 0.



Hình 12.11 **Sự xếp lớp B trên lớp A.**

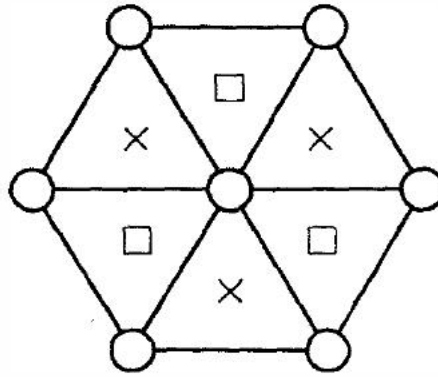
Với 2 loại hốc này sẽ có 2 khả năng xảy ra khi xếp tiếp các quả cầu trên lớp thứ 3.

Trường hợp 1 . Khi xếp các quả cầu trên lớp thứ 3 vào vị trí hốc T thì chúng nằm trực tiếp trên các quả cầu đã xếp ở lớp thứ 2, nghĩa là các quả cầu lớp 1 và lớp 3 xếp trùng lên nhau. Kiểu xếp này được kí hiệu là ABAB... (xem hình 12.12). Sự sắp xếp này gọi là sắp xếp các quả cầu sáu phương khít nhất.



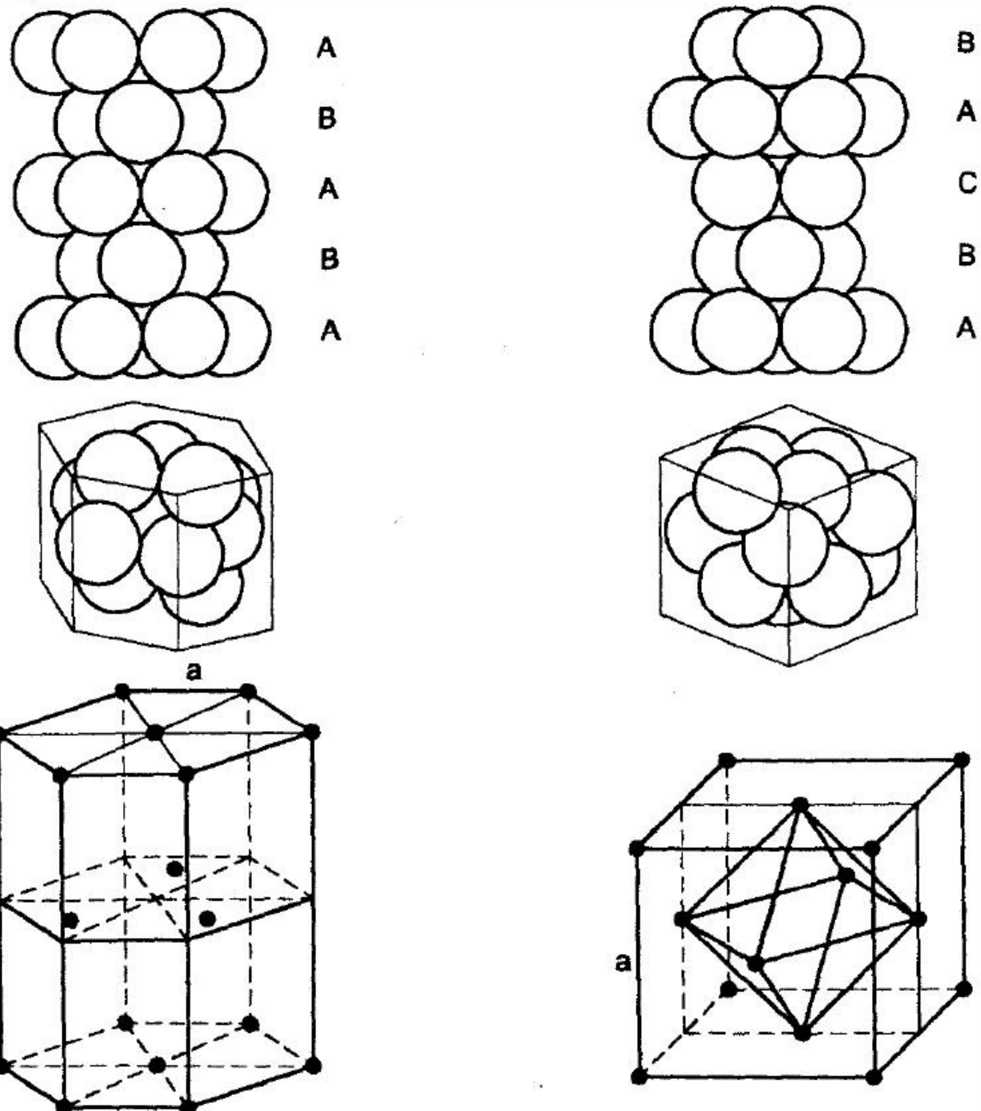
Hình 12.12 **Sắp xếp quả cầu sáu phương khít nhất theo mặt cắt.**

Trường hợp thứ 2. Khi các quả cầu xếp vào vị trí hốc O ở lớp thứ 3 (C) thì chúng không trùng với lớp thứ 1 mà đến lớp thứ 4 điều này mới lặp lại như ở lớp thứ 1. Cách sắp xếp này được kí hiệu là ABC ABC... Đây là sự sắp xếp quả cầu lập phương khít nhất (xem hình 12.13)



Hình 12.13 **Sắp xếp quả cầu lập phương mặt tâm theo mặt cắt.**

Để dễ dàng nhận biết ta có thể biểu diễn phối cảnh 2 cách sắp xếp quả cầu vào hốc T và hốc O trên hình 12.14.



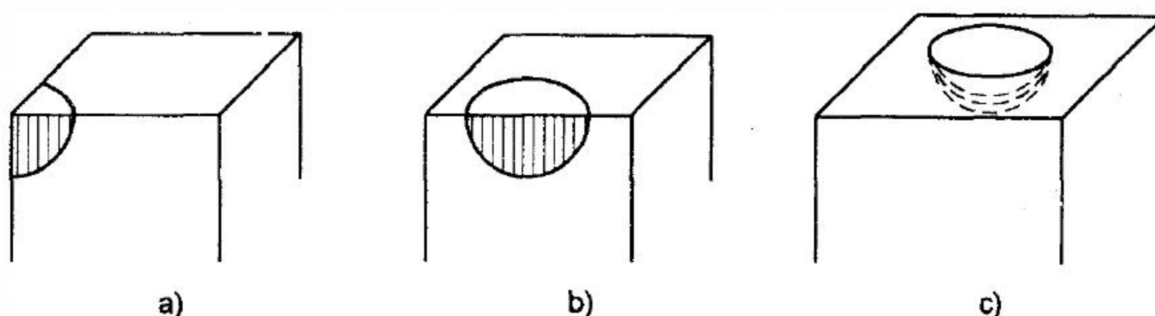
Hình 12.14 **Mô hình sắp xếp các quả cầu theo loại ABAB và ABC ABC**

Sự phân bố các quả cầu khít nhất vừa trình bày ở trên sẽ giúp người ta mô tả cấu trúc tinh thể của kim loại, khí trơ cũng như tinh thể ion. Sau đây ta xét một số đại lượng đặc trưng của cấu trúc tinh thể.

2. Số ion chứa trong một mạng cơ sở. Để đơn giản ta xét hệ tinh thể lập phương (NaCl). Từ hình vẽ 12.15 ta dễ dàng nhận thấy.

Số ion chứa trong 1 tế bào cơ sở của lập phương đơn giản là 1 vì mỗi đỉnh chỉ có 1/8 quả cầu (ion) nằm trong thể tích của tế bào: 8 × 1/8 = 1 quả cầu.

Đối với lập phương nội tâm hoặc tâm khối thì ngoài 1 quả cầu do 8 đỉnh góp lại còn có 1 quả cầu nằm gọn ở giữa tâm của lập phương. Như vậy với cấu trúc lập phương nội tâm số quả cầu chứa trong đó là 2.



Hình 12.15 Thể tích ion chứa trong một tế bào cơ sở của tinh thể lập phương

Số quả cầu chứa trong tinh thể lập phương mặt tâm hoặc tâm diện lên tới 4 vì rằng mỗi mặt của lập phương chiếm 1/2 quả cầu mà 6 mặt sẽ là: 6.1/2 = 3. Số quả cầu ở 8 đỉnh vẫn giữ nguyên như cũ: 8.1/8 = 1 (xem hình 12.15a, b, c).

3. Mật độ xếp khít tương đối P

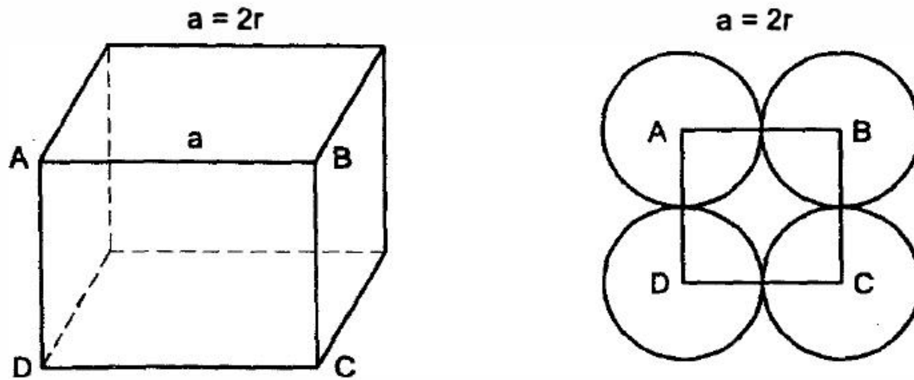
Đối với các hệ tinh thể khác ta cũng xem xét cụ thể để biết được số quả cầu chiếm trong thể tích của tinh thể. Biết được số quả cầu sẽ giúp chúng ta tính được các đặc trưng quan trọng khác của tinh thể.

Người ta định nghĩa đại lượng P này bằng tỷ số của thể tích chiếm bởi một quả cầu V_c trên thể tích của toàn bộ tế bào cơ bản đó V_{Tb}. Vậy dộ xếp khít được xác định theo biểu thức:

$$P = N\frac{V_c}{V_{Tb}} \qquad (12.2)$$

N - Số quả cầu chứa trong thể tích của tinh thể xem xét. Để đơn giản cho phép tính, ta giả thiết bán kính cation và anion là như nhau và gọi a là hằng số mạng.

Ví dụ các quả cầu (ion) với bán kính r được phân bố trong mạng lập phương đơn giản (xem hình 12.16)



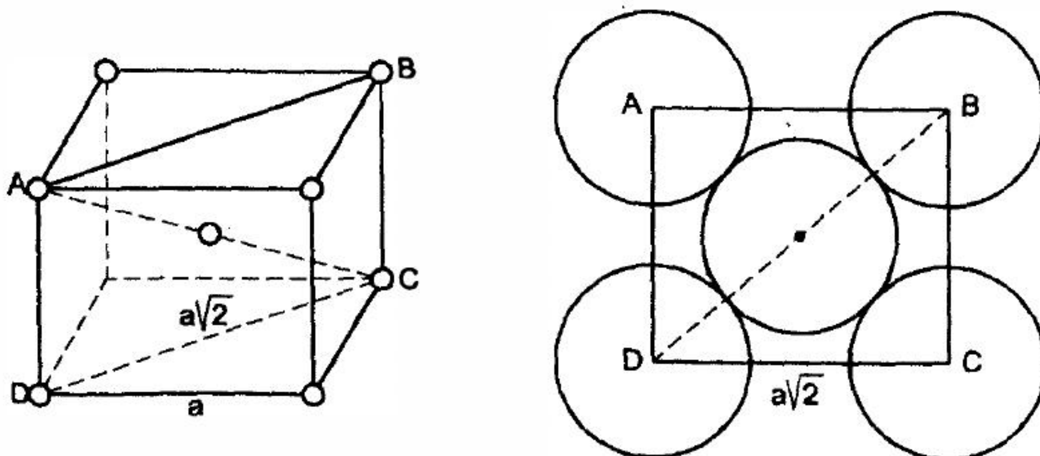
Hình 12.16 **Mạng lập phương đơn giản**

Theo định nghĩa ta có thể viết:

$$P = 1.\frac{4/3.\pi r^3}{a^3} = \frac{4/3.\pi r^3}{(2r)^3} = \frac{\pi}{6} = 0{,}52 \qquad (12.3)$$

Như vậy, đối với trường hợp này số quả cầu chiếm một thể tích là 52% còn khoảng không gian tự do là 48%.

Đối với lập phương nội tâm giá trị p được xác định như sau:



Hình 12.17. **Mạng lập phương nội tâm**

Từ hình vẽ ta dễ dàng nhận thấy mặt cắt ABCD với canh BC = a, đường chéo ở mặt lập phương DC = $a\sqrt{2}$ sẽ suy ra $a\sqrt{3}$. Như thế

$$DB = 4r = a\sqrt{3} \quad \text{hay} \quad r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Mật độ xếp khít trong trường hợp này là:

$$P = 2\frac{\frac{4}{3}\pi\left(a\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0{,}68$$

Kết quả tính chỉ ra rằng khoảng không gian rỗng trong lập phương nội tâm chiếm 32%, còn độ xếp khít đạt được 68%.

Đối với lập phương mặt tâm P = 0,74. Kết quả này cho thấy số các quả cầu chứa trong thể tích đạt được 74%. Còn khoảng không gian tự do chỉ có 26%.

4. Tỷ số của bán kính ion dương và ion âm.

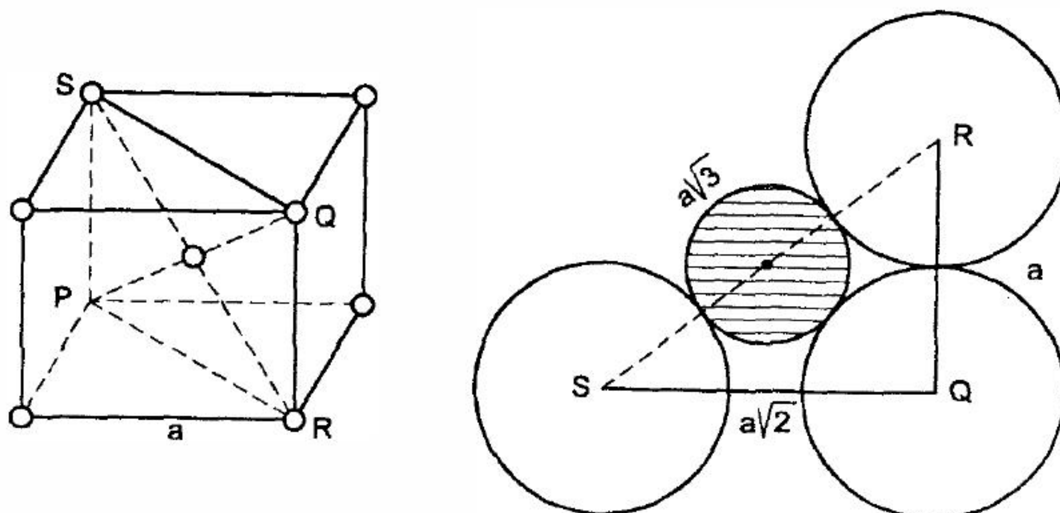
Nói chung, các ion dương và âm xếp xen kẽ nhau trong kiến trúc tinh thể. Để biết được khả năng xếp khít giữa các ion trái dấu này ta lập tỷ số:

$$\frac{\text{bán kính cation}}{\text{bán kính anion}} = \frac{r_+}{r_-} \qquad (12.4)$$

Tỷ số này được gọi là độ xếp khít. Nó liên hệ chặt với số phối tử của 1 ion cho trước, nghĩa là với số các ion bao quanh.

Ta xét trường hợp số phối tử là 8. Đó là cấu trúc tinh thể lập phương nội tâm (xem hình 12.18)

Gọi a là cạnh của lập phương, r_+ và r_- là bán kính của cation và anion trong tinh thể điển hình CsCl đơn giản thì ứng với điều kiện cực tiểu về năng lượng ta có:



Hình 12.18 Quan hệ $\frac{r_+}{r_-}$ trong lập phương nội tâm

Theo hình học RQ = $2r_- = a$; SQ = $a\sqrt{2}$

từ đó suy ra RS = $a\sqrt{3}$

Mặt khác, $$2r_- \leq a \qquad (12.5)$$

theo hình học ta nhận thấy: RS = $2r_+ + 2r_- = a\sqrt{3}$

hay $$a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)$$

thay giá trị a vào biểu thức (12.5) có:

$$2r_- \leq \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)$$

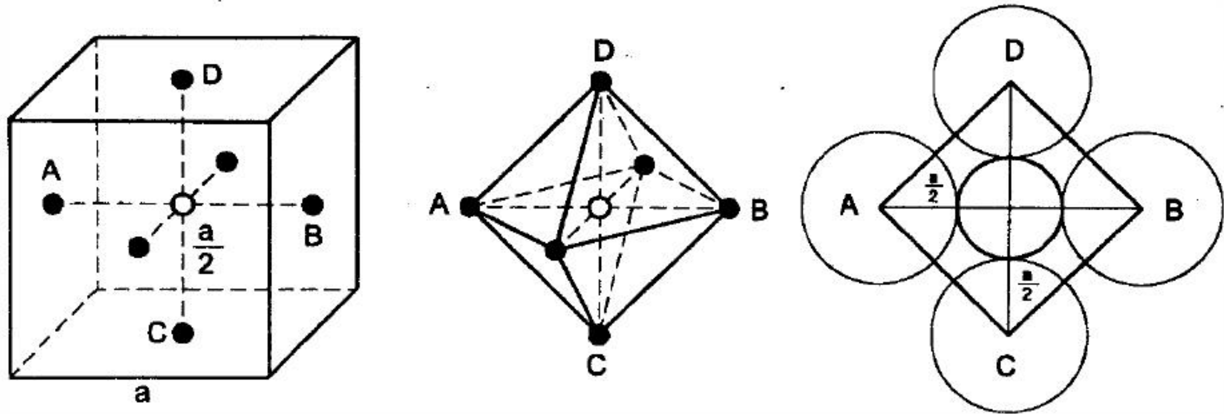
sau khi biến đổi ta thu được tỷ số

$$\frac{r_+}{r_-} \geq 0{,}732 \qquad (12.6)$$

Nếu $\frac{r_+}{r_-} \geq 0{,}732$ thì các anion tiếp xúc với nhau các cation không tiếp xúc dẫn đến cấu trúc không bền. Mạng cấu trúc CsCl khá phù hợp với điều kiện vừa nêu ra vì

$$\frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{1{,}69A^o}{1{,}81A^o} = 0{,}93$$

- Đối với cấu trúc tinh thể lập phương mặt tâm điển hình là tinh thể NaCl



Hình 12.19 **Quan hệ $\frac{r_+}{r_-}$ trong lập phương mặt tâm.**

Theo hình vẽ: $AC^2 = 2\frac{a^2}{4} \Rightarrow AC = \frac{a\sqrt{2}}{2}$

từ đây ta có điều kiện $2r_- \le \frac{a\sqrt{2}}{2}$ (12.7)

mặt khác $AB = a = 2r_+ + 2r_-$

thay a vào biểu thức (12.7) có:

$$2r_- \le \frac{2(r_+ + r_-)\sqrt{2}}{2} \Rightarrow 2r_- \le (r_+ + r_-)\sqrt{2}$$

Từ đó rút ra tỉ số

$$\frac{r_+}{r_-} \le 0{,}414 \quad (12.8)$$

Đối với NaCl giá trị thực nghiệm thu được là: $\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{0{,}95}{1{,}81} = 0{,}54$. Như vậy mạng tinh thể được hình thành thoả mãn điều kiện

$$0{,}414 < \frac{r_+}{r_-} < 0{,}732$$

Bằng phương pháp tia X ta có thể xác định chính xác khoảng cách giữa hai tâm nguyên tử, nghĩa là $d = 2r$, hoặc khoảng cách giữa hai tâm ion, nghĩa là $d = r_+ + r_-$.

Dựa vào cấu hình electron, Pauling đã đưa ra cách tính bán kính r_+ và r_- cho những ion có cụng số electron. Trong trường hợp này, theo Pauling bán kính ion sẽ tỷ lệ nghịch với điện tích hiệu dụng Z* (Z* được tính theo phương pháp Slater ở V.4 trang 74)

Ví dụ: Xét phân tử ion MgO. Ở đây ion Mg^{2+} và O^{2-} có cùng cấu hình electron: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$. Vậy

$$Z^*_{Mg^{2+}} = 12 - 4{,}15 = 7{,}85$$

$$Z^*_{O^{2-}} = 8 - 4{,}15 = 3{,}85$$

$$\frac{r_{Mg^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{Z^*_{O^{2-}}}{Z^*_{Mg^{2+}}} = \frac{3{,}85}{7{,}85} = 0{,}49 \qquad (1)$$

Mặt khác, từ thực nghiệm ta lại biết:

$$d = r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}} = 2{,}05\,\overset{o}{A} \qquad (2)$$

Giải (1) và (2) ta có $r_{Mg^{2+}} = 0{,}68\,\overset{o}{A}$ và $r_{O^{2-}} = 1{,}37\,\overset{o}{A}$

Bằng lập luận tương tự ta cũng thu được kết quả cho các trường hợp khác: (xem bảng 12.3)

Bảng 12.3 **Quan hệ của một số dạng tinh thể**

Tỷ số r_+/r_-	Số phối trí	Cấu trúc tinh thể
$0,732 < r_+/r_- < 1$	8	
$0,414 < r_+/r_- < 0,732$	6	
$0,225 < r_+/r_- < 0,414$	4	
$0,155 < r_+/r_- < 0,225$	3	
$0 < r_+/r_- < 0,155$	2	

5. Khối lượng riêng (d)

Cùng với đại lượng độ xếp khít tương đối, khối lượng riêng cũng là một đặc trưng quan trọng của kiến trúc tinh thể.

Đại lượng này được định nghĩa như là tỷ số giữa khối lượng m của một tế bào cơ sở và thể tích toàn bộ của tế bào đó V_{tb}.

$$d = \frac{m}{V_{tb}} = N\frac{M/N_A}{V_{tb}} = N\frac{M}{N_A \cdot V_{tb}} \qquad (12.9)$$

N - Số quả cầu chứa trong tế bào cơ sở

M - Khối lượng

N_A - Hằng số Avogadro

Ví dụ: Hãy xác định khối lượng riêng của tinh thể Fe(α) biết rằng tinh thể này có cấu trúc mạng lập phương nội tâm.

Cho a = 2,86 A°; Fe = 56

$$N_A = 6{,}02.10^{23}.$$

Theo định nghĩa, ta có thể xác định được d (kg/m³)

$$d = N.\frac{M_{Fe}}{N_A \cdot a^3} = 2\frac{56.10^{-3}\,kg}{6{,}02.10^{23}.(2{,}86.10^{-10}\,m)^3} = 7{,}95.10^3\,kg/m^3$$

Nếu ta biết giá trị d của dạng tinh thể nào đó ứng với một cấu trúc xác định thì rất dễ dàng xác định được giá trị hằng số mạng a của tinh thể và ngược lại.

Đối với hóa học, các khái niệm vừa mới đề cập tới trên đây rất có ích để xem xét vấn đề liên kết trong tinh thể. Ta sẽ chuyển sang xét sang các dạng liên kết chính trong mạng tinh thể.

XII.4 Liên kết hóa học trong tinh thể

XII.4.1 Liên kết trong tinh thể ion

1. Đặc điểm của liên kết ion.

Như đã trình bày ở mục XII.3.2 trong mạng ion, các ion dương và âm chiếm giữ các nút lưới xen kẽ lẫn nhau. Liên kết giữa các ion này chủ yếu là do lực tĩnh điện tạo ra.

Khác với liên kết cộng hóa trị, liên kết ion không có tính định hướng.

Mỗi ion trong mạng tinh thể có thể hút về phía mình các ion trái dấu theo một phương bất kỳ. Sở dĩ có đặc điểm này là do có lực điện trường tạo ra mỗi ion đều có đối xứng cầu; Lực tương tác giữa chúng không phụ thuộc vào phương tương tác.

Chúng ta lại biết rằng do trường lực của mỗi ion được phân bố đồng đều theo mọi phương trong không gian nên theo một phương nào đó đã có sự tương tác giữa 2 ion trái dấu thì ở một phương khác cũng vẫn còn có khả năng hút các ion trái dấu. Vì vậy liên kết ion còn có thể hiện đặc điểm đặc trưng nữa là không có tính bão hoà.

Theo nguyên lý sắp xếp các quả cầu khít nhất, số phối trí chỉ phụ thuộc vào tỷ số bán kính giữa cation và anion.

Độ bền của mạng lưới ion được đánh giá bằng năng lượng mạng lưới.

2. Năng lượng mạng lưới ion (U).

Ta có thể định nghĩa năng lượng mạng lưới tinh thể ion (U) như là năng lượng được giải phóng ra trong quá trình hình thành 1 mol chất tinh thể ở O°K từ các ion ở thể khí.

Do không thể xác định được trực tiếp giá trị U bằng thực nghiệm nên người ta dùng các phương pháp gián tiếp. Ta xét một số phương pháp đó dưới đây:

A. Phương pháp tính của Born - Lande.

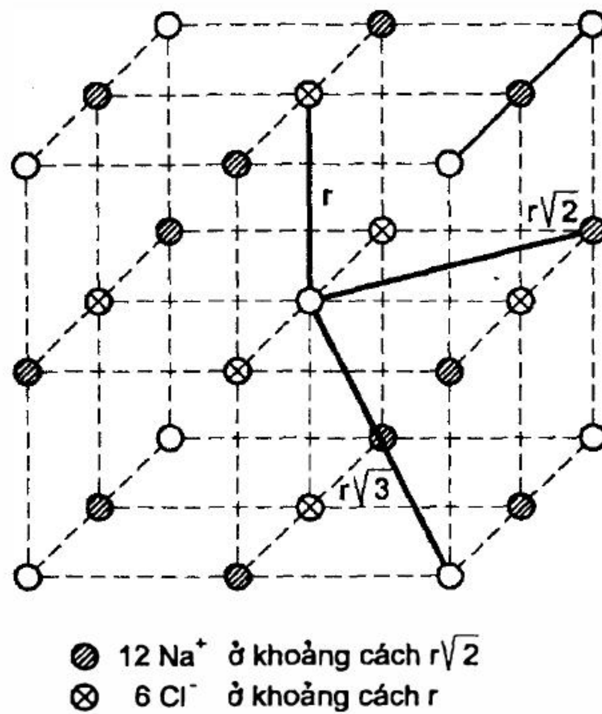
Theo Born thì năng lượng mạng lưới ion chủ yếu gồm 2 thành phần:

$$U = U_h + U_d \qquad (12.10)$$

U_h được xem như tương tác hút giữa 2 ion trái dấu.

U_d là tương tác đẩy của 2 ion trái dấu.

Để tiện khảo sát, ta xét tinh thể NaCl (xem hình 12.20)



Hình 12.20 **Cấu trúc mạng tinh thể NaCl**

Giá trị $$U_h = -k\frac{N_A.A.Z_+Z_-e^2}{r} \qquad (12.11)$$

Ở đây Z_+ và Z_- là điện tích các ion dương và âm.

N_A - số Arogadro

r - khoảng cách gần nhất giữa 2 ion trái dấu.

Giá trị A gọi là hằng số Madelung phụ thuộc cụ thể vào từng cấu trúc của tinh thể.

Từ hình vẽ trên 12.20. Nếu chọn Na^+ là ion dương thì quanh ion này gồm có.

- 6 ion Cl^- ở khoảng cách r.
- 12 ion Na^+ ở khoảng cách xa hơn là $r\sqrt{2}$
- 8 anion cách ion trung tâm là $r\sqrt{3}$

- 6 cation ứng với khoảng cách 2r.

- 24 anion có khoảng cách $r\sqrt{5}$

Vậy hằng số A trong trường hợp này là:

$$A = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} \ldots\right) \quad (12.12)$$

hay A = 1,748.

Giá trị năng lượng đẩy được tính bằng biểu thức:

$$U_d = k\frac{Be^2}{r^n}N_A \quad (12.13)$$

n thường được xác định bằng thực nghiệm, nó có giá trị từ 9 đến 12. Đối với NaCl n = 9.

Thay (12.11) và (12.13) vào (12.10) ta có

$$U = \frac{-N_A A Z_+ Z_- e^2}{r} + \frac{N_A Be^2}{r^n} \quad (12.14)$$

Năng lượng U đạt được giá trị cực tiểu bền vững khi.

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=r_o} = 0 \quad (12.15)$$

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=r_o} = +\frac{N_A.AZ_+Z_-e^2}{r_o^2} - \frac{nN_A Be^2}{r_o^{n+1}} \quad (12.16)$$

Sau khi biến đổi, cuối cùng ta được:

$$U_o = \frac{-AN_A Z_+Z_-e^2}{r_o}k\left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (12.17)$$

Áp dụng biểu thức cuối cùng (12.17) người ta đã tính được giá trị U_o cho hàng loạt các hợp chất ion với các kết quả có thể chấp nhận được. Giữa giá trị thực nghiệm và tính toán theo Born - Lande còn có sai số là do trong quá trình tính toán, Born đã bỏ qua tương tác Van der Waals giữa các ion mặc dù là nhỏ.

B. Phương pháp bán kính nghiệm Kapustinski

Vào những năm đầu của thập kỷ 40, dựa vào hàng loạt các dữ kiện thực nghiệm, Kapustinski đã đề nghị một công thức tính năng lượng theo kCal. mol^{-1} như sau:

$$U_o = 287{,}2\frac{Z_+Z_-\sum\nu}{r_+ + r_-}\left(1-\frac{0{,}345}{r_+ + r_-}\right) \qquad (12.18)$$

ν - số ion có trong hợp chất ion

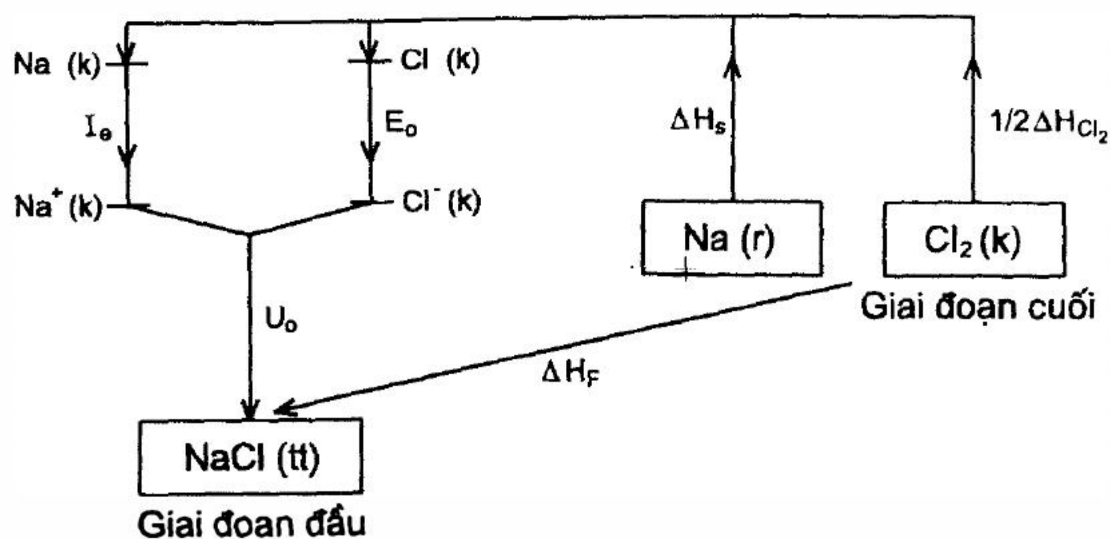
r_+ và r_- là bán kính cation và anion

Phương trình (12.18) không chứa hằng số A, có nghĩa là khi tính ta không cần chú ý đến loại cấu trúc của tinh thể nên việc tính toán U_o tương đối nhanh chóng hơn.

C. Tính theo chu trình Born - Haber.

Ngoài hai phương pháp đã trình bày ở trên, người ta còn dựa vào các dữ kiện của nhiệt hóa học để xác định năng lượng mạng lưới của tinh thể ion.

Xét tinh thể NaCl. Ta tiến hành một loạt các biến đổi theo một chu trình vòng như sau: (xem hình 12.21)



Hình 12.21 **Chu trình Born - Haber**

Để thu được tinh thể NaCl người ta tiến hành theo hai con đường:

- Con đường thứ nhất: Từ natri ở thể rắn và Cl_2 ở thể khí ta thực hiện một loạt các biến đổi sau:

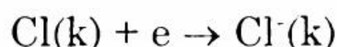
Giai đoạn 1:

Chuyển natri kim loại thành natri ở dạng khí cần tiêu tốn một năng lượng ΔH_s - Đó là năng lượng chuyển từ trạng thái rắn sang khí - năng lượng thăng hoa. Phân tử clo chuyển sang nguyên tử clo cùng trạng thái khí cũng đòi hỏi một năng lượng để làm đứt liên kết Cl-Cl. Đó là năng lượng đứt liên kết: $\Delta H_D = \frac{1}{2}\Delta H_{Cl_2}$

Giai đoạn 2:

Chuyển natri và clo ở thể khí sang dạng ion:

Na(k) - e → Na^+(k) cần tiêu tốn một năng lượng ion hóa I_c.



$$Cl(k) + e \rightarrow Cl^-(k)$$

Cl(k) nhận thêm 1 electron để thành ion clo cần một năng lượng. Đó là ái lực với electron E_e.

Giai đoạn 3:

Từ Na^+(k) và Cl^-(k) kết hợp với nhau sẽ giải phóng ra một năng lượng. Theo định nghĩa, năng lượng U_0 chính là năng lượng mạng lưới ion.

- Con đường thứ II: Người ta cũng có thể chuyển trực tiếp từ natri kim loại và từ Cl_2 ở thể khí thành tinh thể NaCl. Quá trình này liên quan đến nhiệt hình thành ΔH_F.

Như chúng ta đã biết ở giáo trình hóa đại cương. Hiệu ứng nhiệt của một quá trình không phụ thuộc vào cách thực hiện mà chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của quá trình. Đó là nội dung của định luật Hess về nhiệt hóa học. Như

vậy, từ cách diễn giải trên và căn cứ vào định luật Hess ta có thể viết:

$$\Delta H_F = \Delta H_s + I_e + \frac{1}{2}\Delta H_{Cl_2} + E_e + U_o \qquad (12.19)$$

Hay $U_o = \Delta H_F - \Delta H_s - I_e - \frac{1}{2}\Delta H_{Cl_2} - E_e$

Thay các giá trị tương ứng:

$\Delta H_F = -410 kj\ mol^{-1}$

$\Delta H_s = 109 kj\ mol^{-1}$

$\Delta H_{Cl_2} = 238 kj mol^{-1}$

$I_e = 5{,}1 eV$ hay $491 kj\ mol^{-1}$

$E_e = -3{,}61\ eV$ hay $-348 kj\ mol^{-1}$

vào (12.19) ta thu được

$$U_o = -410 - 190 - 491 - \frac{1}{2}\ 238 + 348 = -781 kj\ mol^{-1}$$

Kết quả thu được khá phù hợp với các kết quả tính bằng công thức Born - Lande và Kapustinski.

Cách tính trên đây theo một chu trình được Born - Haber đưa ta đầu tiên (1919) gọi là chu trình Born - Haber.

Ta ghi lại kết quả tính theo ba phương pháp trong bảng 12.4

Bảng 12.4 Kết quả giá trị U_o tính được theo 3 phương pháp

N_o	Hợp chất	U_o ($kjmol^{-1}$)		
		Born-Lande	Kapustinski	Born-Haber
1	NaF	-894,5	-893,7	-903,7
2	NaCl	-770,2	-766,5	-781,0
3	NaBr	-713,4	-728,0	-735,9
4	NaI	-667,8	-690,3	-668,3

XII.4.2 Liên kết trong mạng tinh thể kim loại.

1. Các đặc điểm chính của kim loại.

- Các kim loại đều có một số đặc tính chung như có vẻ sáng đặc biệt, có độ dẫn nhiệt, dẫn điện tốt, nó cũg dễ kéo dài và dát mỏng.

- Các kết quả nghiên cứu về kim loại chỉ rõ mỗi nguyên tử hay ion kim loại được bao bọc bởi 12 hay 8 nguyên tử cùng loại (số phối trí 12 hay 8). Ví dụ mạng lập phương mặt tâm thường gặp ở kim loại Al, Cu, Au, Ag... hoặc mạng sáu phương đặc khít ở Mg, Zn, Cd...

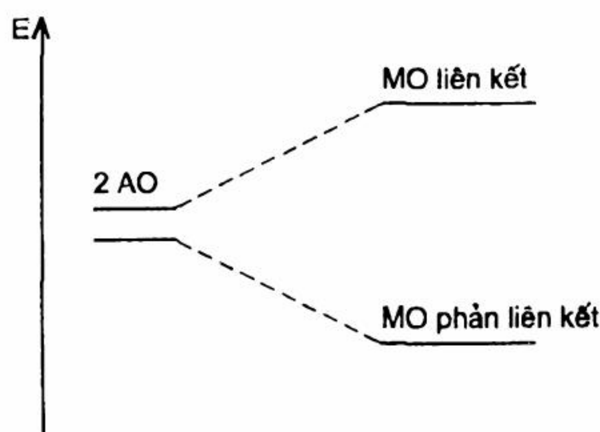
Để giải thích các đặc tính này của kim loại người ta đã dùng một số lý thuyết khác nhau. Một trong những lý thuyết áp dụng tỏ ra có hiệu quả hơn cả là lý thuyết miền năng lượng.

2. Lý thuyết miền năng lượng

Nội dung của lý thuyết:

Thuyết miền năng lượng chính là thuyết MO áp dụng cho hệ liên kết kim loại.

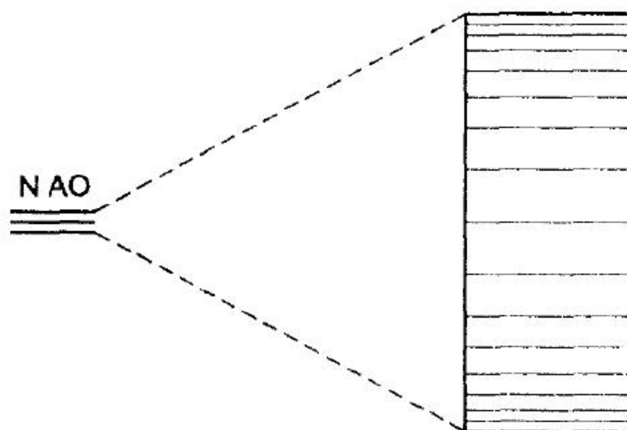
Theo thuyết MO thì 2AO tổng hợp thành 2MO: 1MO liên kết và 1MO phản liên kết ứng với hai mức năng lượng khác nhau (xem hình 12.22)



Hình 12.22. **Sự hình thành các MO từ các AO.**

Một cách hoàn toàn tương tự ta có thể suy ra:

4AO→4MO với 4 mức năng lượng khác nhau. N AO→N MO với N mức năng lượng khác nhau (xem hình 12.23)



Hình 12.23 **Sự hình thành miền năng lượng.**

Số nguyên tử hay ion kim loại tham gia tương tác rất lớn. Ví dụ trong 1 cm^3 kim loại có khoảng 10^{22} : 10^{23} nguyên tử, vì vậy N mức năng lượng được phân bố xít vào nhau có hiệu giữa các mức năng lượng (ΔE) khoảng 10^{-12} eV. Các MO thu được xít vào nhau như thế nên chúng tạo thành một miền năng lượng có khi gọi là dải năng lượng.

Sự sắp xếp các electron vào các MO vẫn phải tuân theo các nguyên lý và các qui tắc chung của phương pháp MO, nghĩa là trên mỗi MO của miền năng lượng chỉ chứa 2 electron có spin ngược nhau và theo trật tự năng lượng từ thấp đến cao.

Giả sử có N nguyên tử kết hợp tạo thành tinh thể thì số electron có trên các phân mức là:

Ở phân mức: s có 2N electron

p có 6N electron

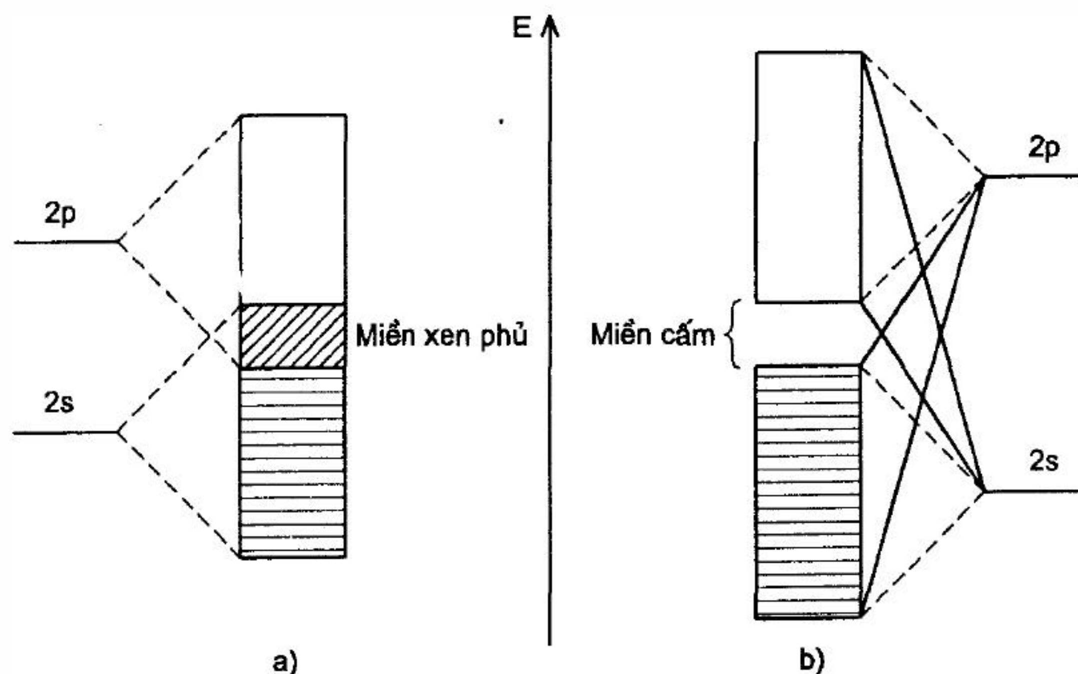
d có 10N electron

Từ các MO thu được ta lại phân biệt các miền năng lượng như sau:

Miền chứa các electron đảm bảo sự hình thành liên kết gọi là *miền hóa trị*.

Miền trống ở các MO phía trên chưa có các electron được gọi là *miền dẫn*.

Tuỳ thuộc vào cấu trúc và tính đối xứng của từng loại tinh thể mà miền hóa trị và miền dẫn có thể xen phủ lẫn nhau hoặc cách xa nhau bởi một *miền cấm*.



Hình 12.24 **Sự phân bố các miền năng lượng.**

a - có sự xen phủ
b - tạo thành miền cấm

Nếu khoảng cách giữa 2 AO tương tác gần nhau (2s, 2p) thì khoảng cách giữa 2 miền năng lượng tạo thành (2 MO năng lượng) có thể xen phủ lẫn nhau (xem hình 12.24a).

Nếu khoảng cách giữa 2 AO tham gia tương tác cách xa nhau sẽ dẫn đến các MO năng lượng tạo thành cũng xa nhau. Trong trường hợp này ta có miền cấm giữa 2 mức năng lượng đó (xem hình 12.24b)

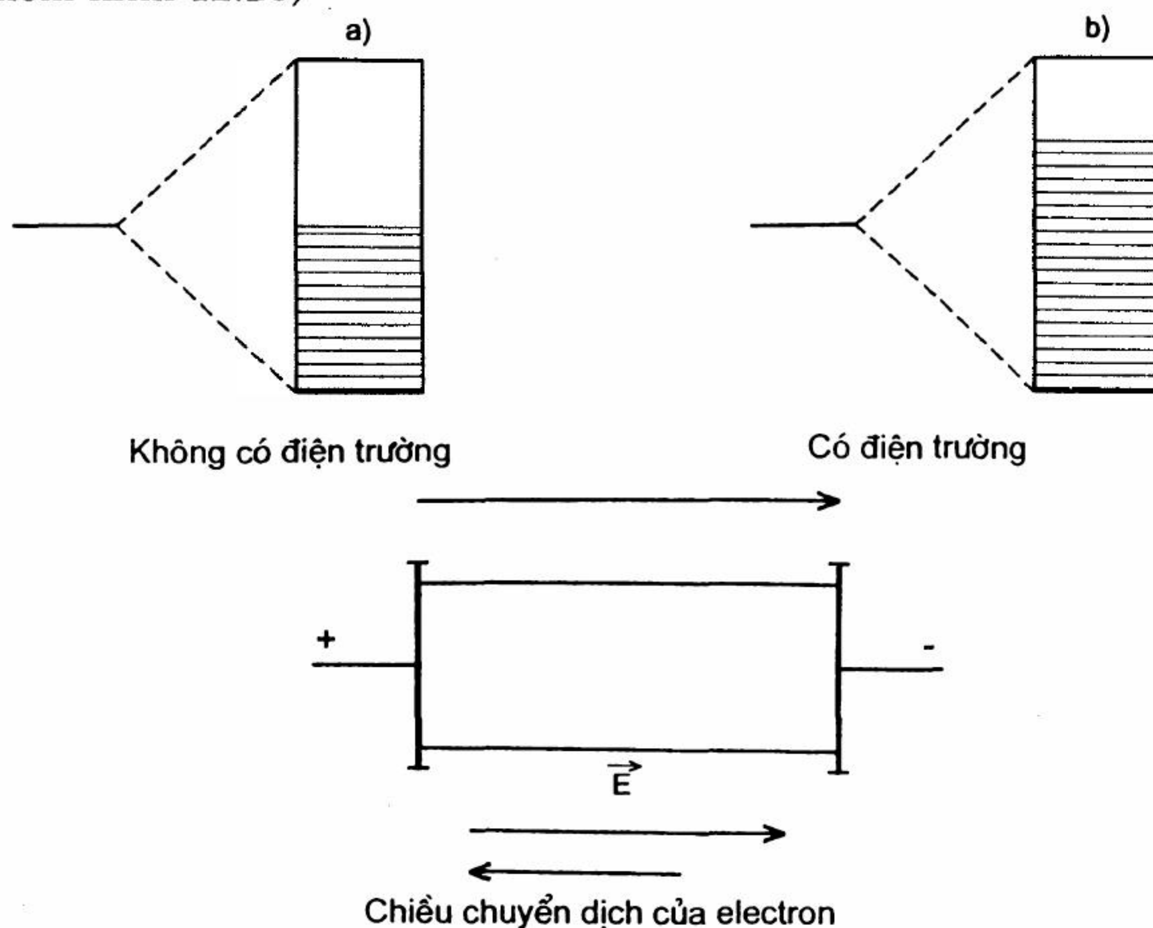
3. Giải thích các tính chất đặc trưng của kim loại.

Dựa vào lý thuyết miền năng lượng ta xem xét một số tính chất đặc trưng của kim loại sau đây.

A. Chất dẫn điện

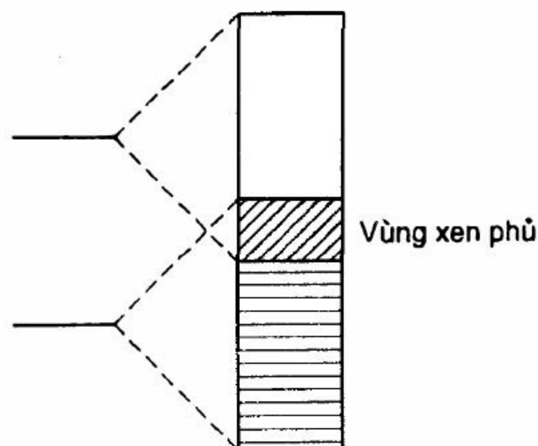
Các kim loại dẫn điện tốt nhất là các kim loại thuộc nhóm I như Li, Na, K... Nguyên tử của các nguyên tố này chỉ có duy nhất 1 electron hóa trị vì thế ở miền hóa trị của tinh thể kim loại chỉ mới chứa có 1/2 số electron tối đa; sự khác nhau giữa 2 mức năng lượng kế tiếp trong miền là không đáng kể đã làm cho sự di chuyển electron khá dễ dàng trong toàn miền.

Khi có mặt của điện trường dòng electron chuyển động theo một phương xác định đã tạo nên tính dẫn điện của kim loại (xem hình 12.25)



Hình 12.25 **Sự dẫn điện của kim loại**

Đối với các kim loại thuộc nhóm II tuy miền hóa trị đã chứa đầy electron song chúng vẫn có tính dẫn điện tốt bởi vì giữa miền hóa trị và miền dẫn có sự xen phủ lẫn nhau. Sự xen phủ này đã cho phép các electron dễ dàng di chuyển lên mức năng lượng ở miền dẫn (xem hình 12.26).



Hình 12.26 **Vùng xen phủ giữa hai miền**

Như vậy kim loại muốn dẫn điện tốt cần phải có hai điều kiện:

- Miền hóa trị chưa bão hoà.

- Miền dẫn xen phủ một phần với miền hóa trị.

B. Chất cách điện.

Dùng thuyết miền năng lượng ta cũng có thể giải thích được tính chất cách điện.

Chất cách điện phải thoả mãn hai điều kiện sau:

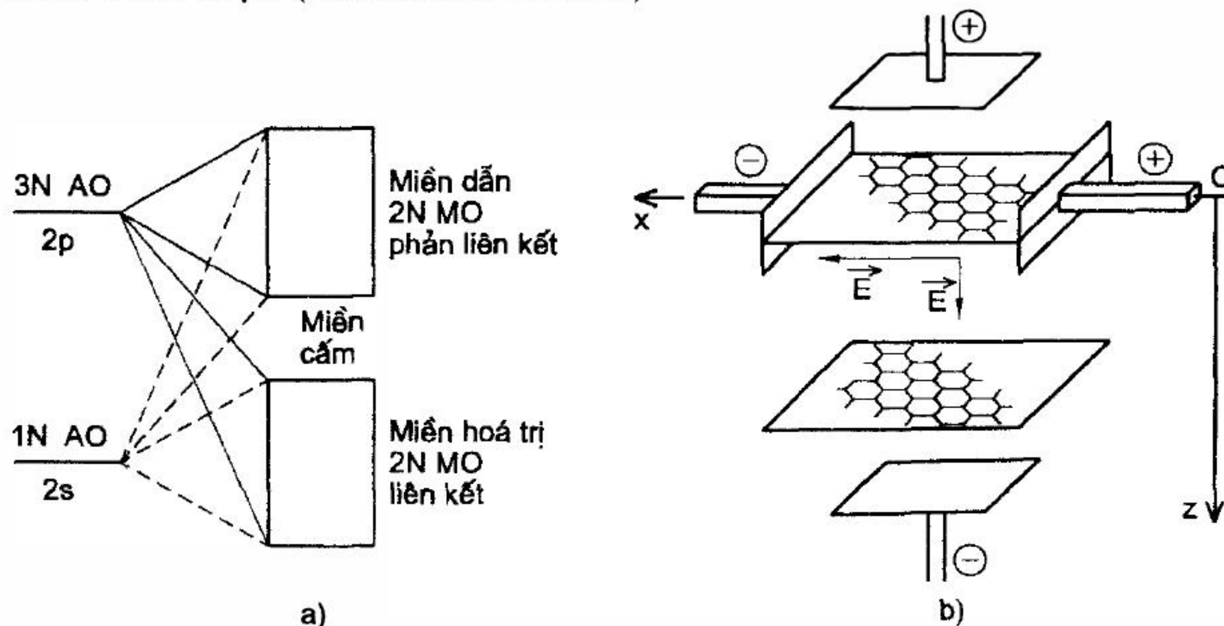
- Miền hóa trị không xen phủ với miền dẫn.

- Miến cấm khá lớn.

Ví dụ tinh thể kim cương: $C^*(1s^2\ \underleftrightarrow{2s^1\ 2x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1})$ lai hóa sp^3

Với cấu trúc electron này 4N orbital lai hóa của nguyên tử cacbon này liên kết với 4N orbital sp^3 khác của cacbon bên cạnh

thành một tứ diện bền. Khi tổ hợp các AO lai hóa dẫn đến sự hình thành 2N MO liên kết và 2N MO phản liên kết. Giữa chúng là một miền cấm khá lớn làm cho các electron không thể dịch chuyển từ miền hóa trị sang miền dẫn. Vì vậy kim cương là chất cách điện (Xem hình 12.27a)



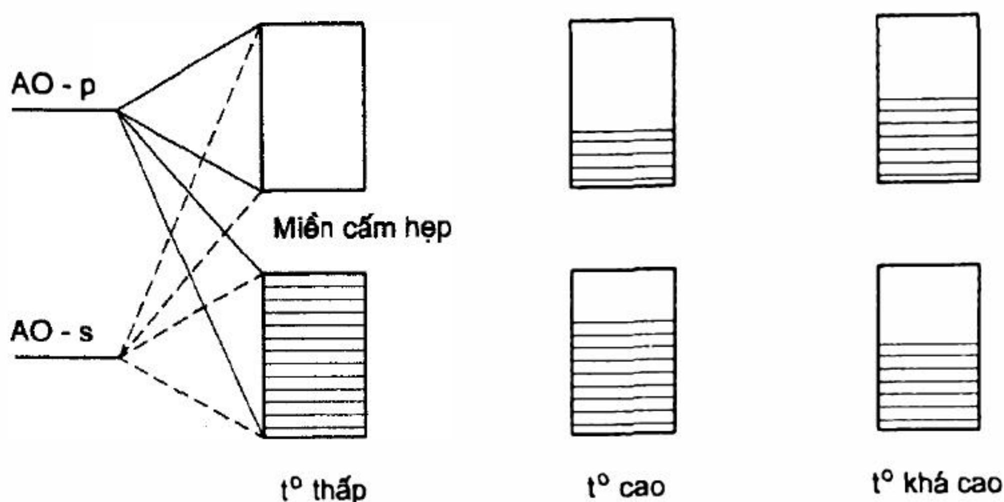
Hình 12.27 **Giải thích sự cách điện đối với kim cương (a) và sự dẫn điện đối với than chì (b)**

Trong khi đó graphit (than chì), do cấu trúc khác nên nó có tính dẫn điện theo hướng (xem hình 12.27b).

Các electron π không định vị có thể dịch chuyển song song với mặt phẳng tờ giấy (theo trục x) nên theo chiều này than chì dẫn điện nhưng theo chiều thẳng góc với tờ giấy (Trục z) thì tính dẫn điện giảm đi 10^{14} lần.

C. Chất bán dẫn

Ở chất bán dẫn, miền hóa trị đã bão hoà electron song miền cấm tương đối hẹp nên khi bị kích thích (đốt nóng, hay chiếu sáng) thì các electron hóa trị có thể vượt quá miền cấm sang miền dẫn làm cho chất xem xét dẫn điện (xem hình 12.28).



Hình 12.28 **Sơ đồ thuyết miền năng lượng đối với chất bán dẫn.**

Sự phân bố các electron bị kích thích tuân theo phân bố thống kê Boltzmann thông thường.

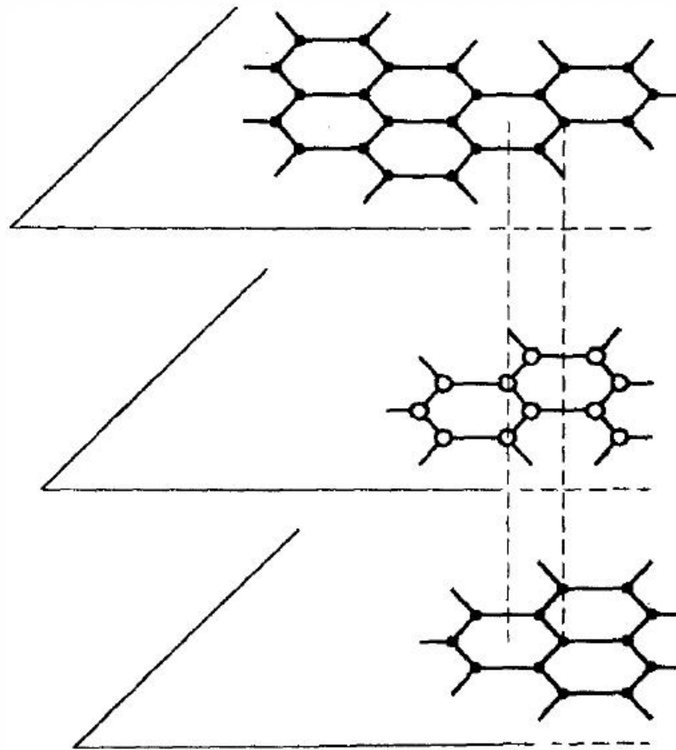
XII.4.3 Liên kết trong mạng tinh thể nguyên tử.

Ở mạng lưới nguyên tử, nút lưới do các nguyên tử chiếm giữ. Liên kết trong mạng này là liên kết cộng hóa trị khá bền và có tính định hướng cao.

Để thấy được những tính chất đặc trưng trong mạng tinh thể, ta so sánh tính chất và cấu trúc của hai dạng thu hình của cacbon: kim cương và than chì (graphit).

1. Kim cương

Tinh thể kim cương có cấu trúc tứ diện. Các AO của cacbon đã bị lai hóa sp^3. Mỗi nguyên tử cacbon được bao quanh bởi 4 nguyên tử cacbon này. Liên kết trong tinh thể kim cương là liên kết cộng hóa trị và độ dài liên kết C-C là như nhau.



Hình 12.29 **Cấu trúc của tinh thể than chì**

2. Than chì

Các nguyên tử cacbon trong than chì ở vào trạng thái lai hóa sp^2 và được xếp trên cùng một mặt phẳng song song. Trên cùng một mặt phẳng, liên kết C-C có cùng chiều dài và là liên kết cộng hóa trị tương tự như cấu trúc của nhân benzen. Ở đây electron không định cư. Mỗi một AO - $2p_z$ không tham gia lai hóa và có hướng thẳng góc với mặt phẳng lục lăng. Giữa 2 mặt phẳng song song với nhau tồn tại 1 liên kết yếu - liên kết Van der Waals (xem hình 12.29).

Do cấu trúc của 2 dạng thù hình kim cương và than chì khác nhau nên chúng có những tính chất rất khác nhau. Điều này được thể hiện qua bảng so sánh dưới đây (Bảng 12.5).

Liên kết kiểu mạng lưới kim cương cũng thấy ở các nguyên tố như Si, Ge, hoặc một số hợp chất chẳng hạn GaAs, CdTe... Kiểu liên kết như thế trong hóa học có tên chung là mạng lưới kim cương.

Bảng 12.5 Một số đặc trưng chính đối với kim cương và than đá

Kim cương	Than chì
Rất cứng	Khá mềm
Không dẫn điện	Dẫn điện theo các phương xác định
Trơ về mặt hóa học	Có tác dụng mạnh với hóa chất.

Giải thích về tính không dẫn điện của kim cương đã được trình bày ở mục XII.4.2.

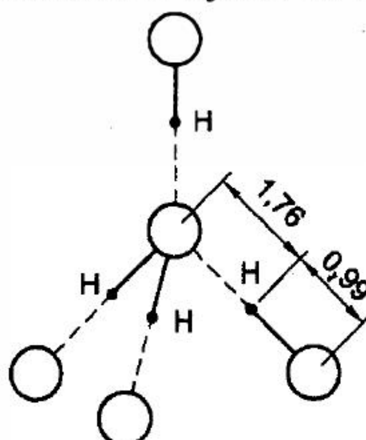
XII.4.4 Liên kết trong mạng tinh thể phân tử

Ở các nút mạng tinh thể phân tử là các phân tử cộng hóa trị chiếm giữ. Lực liên kết giữ các phân tử này ở trạng thái cân bằng là lực Van der Waals.

Mạng lưới phân tử thể hiện rất rõ nét tính kém bền, nhiệt độ nóng chảy thấp vì chỉ cần tăng chuyển động nhiệt lên chút ít là các loại liên kết bị phá vỡ ngay tức khắc.

Một thí dụ khá điển hình của mạng tinh thể loại này là tinh thể nước đá.

Từ hình vẽ 12.30, rõ ràng là mỗi nguyên tử oxy được bao quanh bởi 4 nguyên tử hidro thuộc các phân tử nước nằm ở 4 đỉnh của hình tứ diện. Oxy ở đây thuộc dạng lai hóa sp^3. Liên kết được hình thành là liên kết hydro có độ dài ≈ 1,78A°



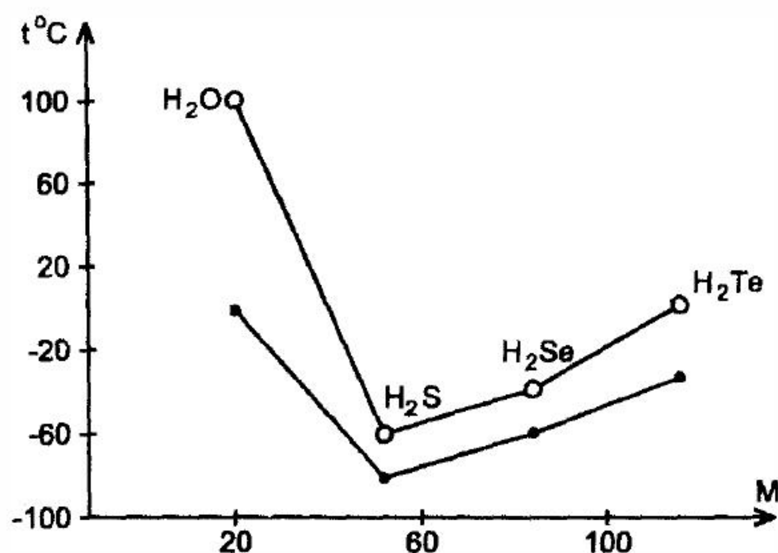
Hình 12.30 **Sự xắp xếp các phân tử nước trong tinh thể nước đá.**

Khi tăng nhiệt độ, các liên kết hydro trong tinh thể nước đá dần dần bị phá huỷ và pha rắn của nước đá cũng từ từ chuyển sang pha lỏng của nước.

Một cách khái quát có thể nói rằng do lực liên kết Van der Waals hay liên kết hydro yếu nên các phân tử trong tinh thể phân tử dễ bị tách riêng. Chính vì lẽ đó các tinh thể của mạng phân tử là tương đối mềm, có hệ số giãn nở nhỏ và nhiệt độ nóng chảy thấp (< 300°C) và dễ tan trong dung môi không phân cực.

Nói chung, các tính chất nhiệt của mạng tinh thể phân tử phụ thuộc vào lực liên kết giữa các phân tử. Sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy vào khối lượng phân tử được biểu diễn trên hình 12.21.

Do lực Van der Waals giữa các phân tử Halogen (F_2, Cl_2, Br_2, I_2) cũng như giữa các nguyên tử khí trơ (He, Ne, Ar, Kr, Xe) tăng lên cùng với khả năng phân cực hóa của phân tử nên nhiệt độ nóng chảy của những chất này trong cùng một nhóm của bảng hệ thống tuần hoàn sẽ tăng cùng với khối lượng của nó (xem hình 12.31)



Hình 12.31 **Sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy của tinh thể phân tử vào khối lượng phân tử**

XII.5 Hiện tượng đồng hình và đa hình

Chúng ta vừa xem xét các dạng của các mạng tinh thể. Bên cạnh các dạng đó, trong tự nhiên còn tồn tại một số hiện tượng hay gặp.

XII.5.1 Hiện tượng đồng hình

Ta có thể định nghĩa hiện tượng đồng hình như là những chất rắn có công thức hóa học cùng một dạng, có cùng kiểu cấu trúc mạng lưới tinh thể.

Ví dụ: $MgCO_3$, $CaCO_3$, $ZnCO_3$

$SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$

Như thế, chất đồng hình rõ ràng phải thể hiện được các yêu cầu:

- Có cùng kiểu mạng tinh thể.
- Nút mạng có cùng dạng hình học và kích thước các phần tử ở đó gần tương đương.
- Liên kết giữa các phân tử là cùng loại.

Hiện tượng đồng hình phổ biến trong thiên nhiên và giữ vai trò quan trọng trong việc hình thành nhiều khoáng chất.

XII.5.2 Hiện tượng đa hình

Tuỳ theo các điều kiện bên ngoài (về nhiệt độ, áp suất), một chất có thể tạo ra được hai hay một vài dạng cấu trúc tinh thể khác nhau. Đó là hiện tượng đa hình.

Hiện tượng đa hình khá phổ biến trong tự nhiên. Có rất nhiều chất ở những điều kiện xác định tồn tại ở nhiều dạng cấu trúc khác nhau:

Ví dụ, Cacbon có thể tồn tại ở dạng graphit hệ sáu phương và kim cương ở dạng tinh thể lập phương.

Sắt tồn tại ở 4 dạng tinh thể α, β, γ, δ ứng với các nhiệt độ 760°C, 906°C, 1401°C, 1539°C.

Dạng Fe(α, β, γ) có cấu trúc lập phương nội tâm, còn dạng Fe(δ) lại có cấu trúc lập phương mặt tâm.

Nhiệt độ tại đó xảy ra sự chuyển dạng cấu trúc tinh thể được gọi là điểm chuyển.

Trong kỹ thuật hiện đại, khi biết được điểm chuyển người ta có thể tạo ra các tinh thể có cấu trúc đáp ứng được các yêu cầu sử dụng. Ví dụ Fe(α) có khả năng chống ăn mòn và có khả năng hoà tan cacbon.

Sự khác nhau của các biến dạng đa hình được thể hiện rõ ràng khi liên kết hóa học là không cùng loại. Ví dụ than chì có mầu đen, d = 2,22 g/cm^3, dẫn điện, mềm. Trong khi đó kim cương trong suốt, d = 3,51 g/cm^3, không dẫn điện và rất cứng.

Hiện tượng đa hình đóng vai trò khá quan trọng trong kỹ nghệ luyện kim để tạo ra các vật liệu đáp ứng yêu cầu công nghệ mới.

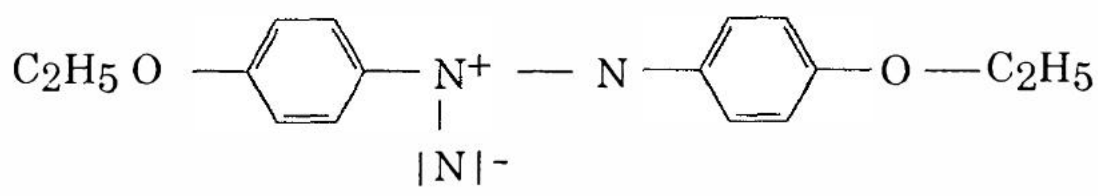
XII.6 Một số trạng thái khác

Ngoài trạng thái rắn mà ta vừa đề cập ở mục VII.3, các trạng thái lỏng và khí đã trình bày trong giáo trình hóa đại cương, chúng ta sẽ nói đôi điều về một số trạng thái thường xuất hiện trong các tài liệu hóa học.

XII.6.1 Trạng thái tinh thể lỏng.

Trong hóa học hữu cơ người ta quan sát thấy có một hiện tượng lạ khi chuyển một chất nào đó từ trạng thái rắn (tinh thể) sang trạng thái lỏng đẳng hướng có qua một trạng thái trung gian: trạng thái dị hướng lỏng. Trạng thái trung gian này được gọi là trạng thái tinh thể lỏng.

Ví dụ p, p' -azôxiphênêtol



Khi ta nâng nhiệt độ chất nghiên cứu lên từ từ ta nhận thấy có một số quá trình biến đổi như sau:

Lúc đầu một phần trật tự xa của cầu trúc bị phá huỷ làm cho chất tinh thể lỏng chuyển thành một chất lỏng đục có tính chất quang kép. Nếu ta lại tiếp tục nâng nhiệt độ lên cao hơn thì đến một nhiệt độ nhất định nào đó chất lỏng đục chuyển hẳn sang chất lỏng trong suốt, chất lỏng đẳng hướng.

Sỡ dĩ có tồn tại trạng thái tinh thể lỏng là vì các hợp chất hữu cơ mạch dài có các mômen lưỡng cực vĩnh cửu hay cảm ứng tác dụng với các phân tử bên cạnh dẫn đến cấu trúc mạng tinh thể song song. Cấu trúc này gần như một đặc trưng cho trạng thái tinh thể lỏng. Khi cấu trúc này bị phá vỡ (bằng nhiệt) thì tinh thể lỏng trở thành chất lỏng bình thường.

Trong công nghệ hiện đại, tinh thể lỏng đã có một vị trí quan trọng. Nó được ứng dụng để chế các thiết bị điện quang, thiết bị quang phổ cũng như trong kỹ nghệ chế tạo máy tính, đồng hồ v.v...

XII.6.2 Dung dịch rắn

Khi nghiên cứu sự phân bố các hạt của một chất nào đó vào toàn bộ thể tích chất thứ hai ta thu được một dung dịch có cấu trúc đặc biệt. Dung dịch này được gọi là dung dịch rắn.

Thông thường tồn tại hai dung dịch rắn.

Dung dịch rắn thay thế: Đó là dung dịch trong đó các hạt thứ nhất chất rắn được thay thế vào vị trí các hạt thứ hai của

chất thế rắn trong mạng tinh thể. Kết quả ta thu được một kiến trúc tinh thể hỗn tạp.

Dung dịch rắn xâm nhập: Đó là dung dịch trong đó các hạt thứ nhất được phân bố vào khoảng không gian trống trong cấu trúc mạng lưới của chất thứ hai.

Trong quá trình của công nghệ luyện kim ta hay gặp hiện tượng hình thành dung dịch rắn. Cũng từ khái niệm này người ta có thể điều chế các loại thép và các hợp kim có những tính chất rất khác nhau đáp ứng được những yêu cầu kỹ thuật.

XII.6.3 Trạng thái Plátma.

Ngoài ba trạng thái cơ bản là rắn - lỏng - khí, người ta còn nói đến trạng thái thứ tư. Đó là trạng thái Platma. Vậy trạng thái này khi nào xuất hiện?

Khi làm nóng một chất tới một nhiệt độ rất cao, thường là hàng ngàn thậm chí hàng triệu độ, chất sẽ chuyển sang trạng thái khí bị ion hóa một phần hay toàn bộ. Nói cách khác, platma là khí bị ion hóa một phần hay toàn bộ.

Trạng thái Platma thường quan sát thấy ở các chất của mặt trời và các ngôi sao cũng như các khí của vũ trụ. Trạng thái này cũng được phát hiện ở các hiện tượng quanh ta như trong các tia chớp, hồ quang.

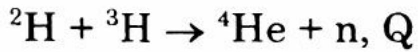
Có nhiều cách để phân loại Platma. Một trong các cách ấy là phân loại theo nhiệt độ:

Platma lạnh có nhiệt độ từ 10 đến 100 ngàn độ

Platma nóng có nhiệt độ tới hàng triệu độ.

Từ khi Platma được phát hiện cho tới nay, có đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Trong hóa học người ta ứng dụng Platma lạnh để tiến hành tổng hợp nhiều chất hóa học khác nhau. Trong lĩnh vực vật lý người ta ứng dụng Platma

nóng để thực hiện phản ứng tổng hợp hạt nhân.



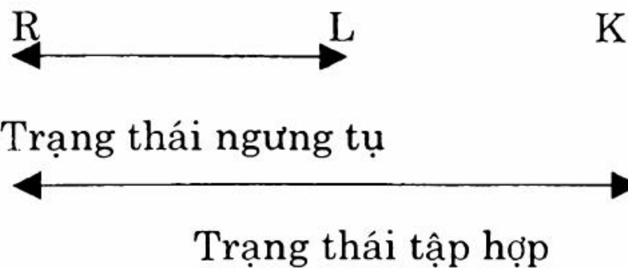
$^{2}H + ^{3}H \rightarrow ^{4}He + n, Q$

Q là nguồn năng lượng khổng lồ cần được khai thác.

Từ những điều trình bày trên đây, ta có thể nói rằng trạng thái tinh thể lỏng, dung dịch rắn hay Platma là những trạng thái trung gian giữa ba trạng thái cơ bản rắn - lỏng - khí ở những điều kiện xác định mà người ta có thể tạo ra được.

Những điểm trọng yếu chương 12

1. Trạng thái vật chất bao gồm:



2. Năng lượng mạng lưới ion có thể được xác định theo năng lượng tương tác tĩnh điện của Born - Lande, bằng công thức kinh nghiệm của Kapustinski hoặc chu trình Born - Haber.

3. Các đặc trưng quan trọng của tinh thể là: tỉ số $\frac{r_+}{r_-}$, mật độ xếp khít tương đối $P = N\frac{V_c}{V_{TB}}$ và khối lượng riêng $d = N\frac{M}{N_A V_{TB}}$

4. Tuỳ thuộc vào dạng tinh thể mà chúng ta có các kiểu liên kết khác nhau.

- Trong mạng tinh thể ion có liên kết ion mang bản chất tĩnh điện.

- Trong mạng tinh thể kim loại có liên kết cộng hóa trị không định cư theo thuyết miền năng lượng.

- Trong mạng tinh thể nguyên tử có liên kết cộng hóa trị được hình thành do các AO lai hóa xen phủ tạo ra.

- Trong mạng tinh thể phân tử có liên kết giữa các phân tử (Van der Waals, liên kết H).

PHỤ LỤC

A- MỘT SỐ HẰNG SỐ VẬT LÝ HAY SỬ DỤNG

(Theo đơn vị SI)

Tên hằng số	Giá trị
- Khối lượng Electron	$m_e = 9,109.10^{-31}kg$
- Điện tích Electron	$e = -1,602.10^{-19}C$
- Tốc độ ánh sáng trong chân không	$c = 2,997924.10^{8}m.s^{-1}$
- Độ dài bán kính Bohr	$a_o = 0,5291.10^{-10}m$
- Ma nhe tôn Bohr	$\mu_B = 9,274.10^{-24}j$
- Đơn vị khối lượng nguyên tử	$u = 1,6605.10^{-27}kg$
- Hằng số Planck	$h = 6,626.10^{-34}j.s$
- Hằng số Planck rút gọn	$\hbar = 1,0545.10^{-34}j.s$
- Hằng số Boltzmann	$k = 1,380.10^{-23}j.K^{-1}$
- Hằng số Rydberg	$R_H = 1,0973731.10^{7}m^{-1}$
- Hằng số Avogađro	$N_A = 6,022.10^{23}mol^{-1}$

B - TƯƠNG QUAN GIỮA MỘT SỐ ĐƠN VỊ NĂNG LƯỢNG

N°		J	Cal	eV	cm^{-1}
1	J	1	0,239	$6,25.10^{18}$	$5,034.10^{22}$
2	Cal	4,18	1	$2,62.10^{19}$	$2,105.10^{23}$
3	eV	$1,60.10^{-19}$	$3,82.10^{-20}$	1	$8,067.10^{3}$
4	cm^{-1}	11,96	2,859	$1,24.10^{-3}$	1

$1A^o = 10^{-10}m$; $1nm = 10^{-9}$ m

C. CẤU HÌNH ELECTRON CỦA CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC TRONG BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN

Z	Ký hiệu	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7s
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2 1					
6	C	2	2 2					
7	N	2	2 3					
8	O	2	2 4					
9	F	2	2 5					
10	Ne	2	2 6					
11	Na	2	2 6	1				
12	Mg	2	2 6	2				
13	Al	2	2 6	2 1				
14	Si	2	2 6	2 2				
15	P	2	2 6	2 3				
16	S	2	2 6	2 4				
17	Cl	2	2 6	2 5				
18	Ar	2	2 6	2 6				
19	K	2	2 6	2 6	1			
20	Ca	2	2 6	2 6	2			
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2			
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2			
23	V	2	2 6	2 6 3	2			
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1			
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2			
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2			
27	Co	2	2 6	2 6 7	2			
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2			
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1			
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2			
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1			
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2			
33	As	2	2 6	2 6 10	2 3			
34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4			
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5			
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6			

Z	Ký hiệu	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7s
37	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
38	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
39	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
40	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1		
43	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1		
44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1		
45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1		
46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	0		
47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
49	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
50	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
51	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3		
52	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4		
53	I	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5		
54	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
58	Ca	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6	2	
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6	2	
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6	2	
61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6	2	
62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6	2	
63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6	2	
64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2	
65	TB	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6	2	
66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6	2	
67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6	2	
68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6	2	
69	Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6	2	
70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2	

Z	Ký hiệu	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7s
71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2	
72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2	
74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2	
75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2	
76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2	
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2	
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1	
79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
45	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5	
86	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2
90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2
93	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2
94	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2
95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2
96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2
97	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 9	2 6	2
98	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2
99	Es	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6	2
100	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6	2
101	Md	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6	2
102	No	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6	2
103	Lr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2
104	Ku	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 2	2

MỤC LỤC